

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-80224

(43)公開日 平成11年(1999)3月26日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 08 F 4/605  
10/00

識別記号

F I  
C 08 F 4/605  
10/00

(21)出願番号 特願平10-196294  
(22)出願日 平成10年(1998)7月10日  
(31)優先権主張番号 特願平9-185555  
(32)優先日 平9(1997)7月10日  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全25頁)

(71)出願人 000005887  
三井化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
(72)発明者 土肥靖  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井化学株式会社内  
(74)代理人 弁理士 鈴木俊一郎

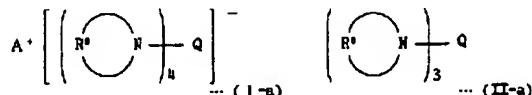
(54)【発明の名称】 オレフィン重合用触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57)【要約】

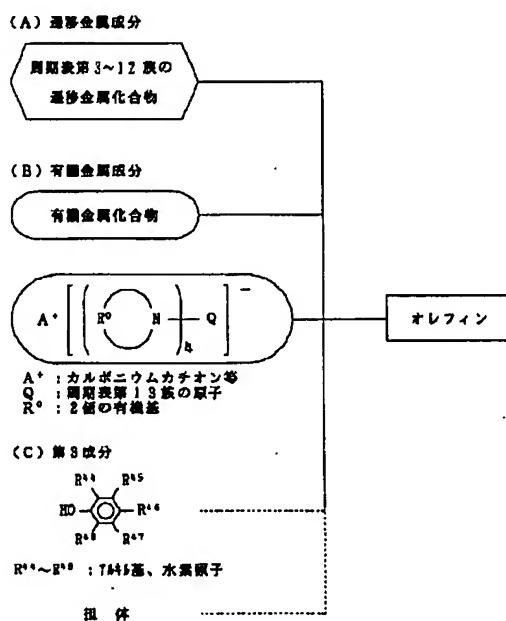
【課題】 新たなオレフィン重合用触媒成分、該触媒成分を含むオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供すること。

【解決手段】 オレフィン重合用触媒成分は、式(I-a)で表されるイオン性化合物または式(II-a)で表される化合物からなる。

【化1】



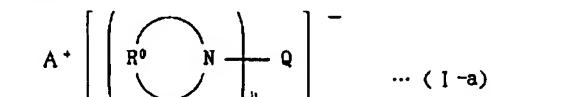
(式中、 $A^+$ はカルボニウムカチオン、アンモニウムカチオン等、 $R^0$ は2価の有機基、Qは周期表第13族から選ばれる原子)



## 【特許請求の範囲】

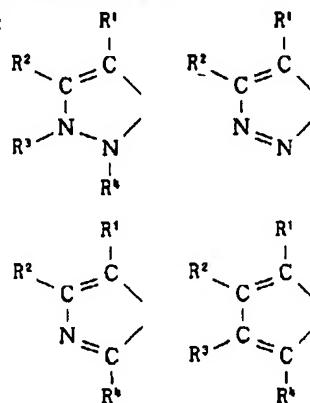
【請求項1】 下記一般式(I-a)で表されるイオン性化合物からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒成分;

## 【化1】



(式中、 $A^+$ はカチオンを示し、Qは周期表第13族から選ばれる原子を示し、 $R^0$ は2価の有機基を示す。)

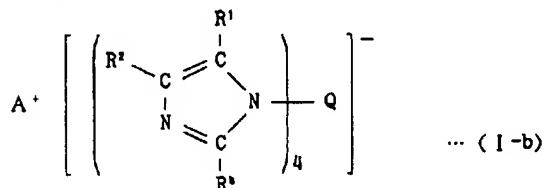
a群:



(式中、 $R^1$ ないし $R^4$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基またはケイ素含有基を示し、 $R^1$ ないし $R^4$ で示される基のうち隣接する2個の基が互いに連結してそれが結合する炭素原子と共同して炭素数4ないし16の環を形成することがある。)

【請求項4】 前記一般式(I-a)で表されるイオン性化合物が、下記一般式(I-b)で表される化合物である請求項3に記載のオレフィン重合用触媒成分;

## 【化3】



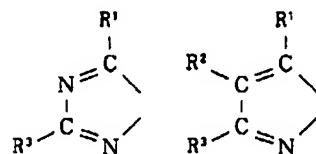
(式中、 $A^+$ は前記一般式(I-a)と同じ意味であり、Qは周期表第13族から選ばれる原子を示し、 $R^1$ および $R^4$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基またはケイ素含有基を示し、これらの基が互いに連結してそれが結合する炭素原子と共同して炭素数4ないし16の環を形成することがあり、 $R^2$ は、芳香環を有する基を示す。)

【請求項5】 (A) 周期表第3～12族の遷移金属化合

【請求項2】 前記一般式(I-a)における $A^+$ は、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオンまたは遷移金属を有するフェロセニウムカチオンから選ばれるカチオンである請求項1に記載のオレフィン重合用触媒成分。

【請求項3】 前記一般式(I-a)における $R^0$ が、下記a群から選ばれる基である請求項1または2に記載のオレフィン重合用触媒成分;

## 【化2】

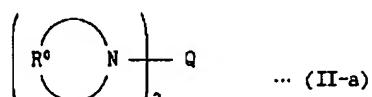


物と、(B) 請求項1ないし4のいずれかに記載のイオン性化合物とから形成されることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項6】 (A) 周期表第3～12族の遷移金属化合物と、(B) 請求項1ないし4のいずれかに記載のイオン性化合物と、(C) 有機金属化合物とから形成されることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項7】 下記一般式(II-a)で表される素化合物からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒成分;

## 【化4】

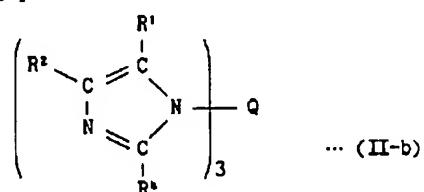


(式中、Qは周期表第13族から選ばれる原子を示し、 $R^0$ は2価の有機基を示す。)

【請求項8】 前記一般式(II-a)における $R^0$ が請求項3に記載のa群から選ばれる基である請求項7に記載のオレフィン重合用触媒成分。

【請求項9】 前記一般式(II-a)で表される化合物が、下記一般式(II-b)で表される化合物である請求項8に記載のオレフィン重合用触媒成分;

## 【化5】



(式中、Qは周期表第13族から選ばれる原子を示し、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基またはケイ素含有基を示し、これらの基が互いに連結してそれが結合する炭素原子と共同して炭素数4ないし16の環を形成することがあり、R<sup>2</sup>は、芳香環を有する基を示す。)

【請求項10】(A) 周期表第3～12族の遷移金属化合物と(B')請求項7ないし9のいずれかに記載の化合物とから形成されることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項11】(A) 周期表第3～12族の遷移金属化合物と、(B')請求項7ないし9のいずれかに記載の化合物と、(C)有機金属化合物とから形成されることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項12】請求項5および6ならびに請求項10および11のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

#### 【発明の詳細な説明】

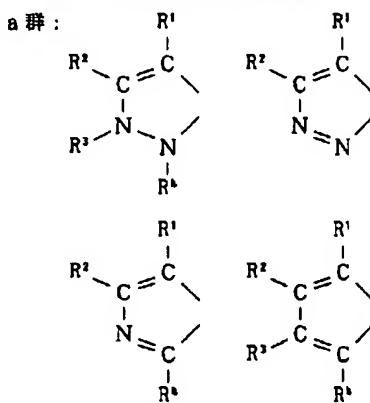
##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン重合用触媒成分、該触媒成分を含むオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

##### 【0002】

【発明の技術的背景】従来からエチレン重合体、プロピレン重合体、エチレン・プロピレン共重合体などのオレフィン重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒などが知られている。

【0003】また、高い重合活性でオレフィン重合体を製造することのできる触媒として幾何拘束型触媒を含



【0010】(式中、R<sup>1</sup>ないしR<sup>4</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20

め、メタロセン系触媒などのシングルサイト触媒が知られており、これらの触媒と、アルミニキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物やトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどのホウ素原子を含む化合物と併用すると高活性を発揮することが一般に知られている。

【0004】このような状況のもとメタロセン化合物等と併用することにより触媒性能を発揮するような新たな助触媒成分の出現が望まれている。

##### 【0005】

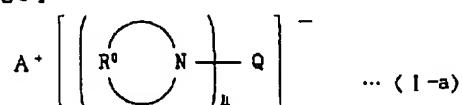
【発明の目的】本発明は、新規なオレフィン重合用触媒成分、該触媒成分を含むオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

##### 【0006】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒成分は、下記一般式(I-a)で表されるイオン性化合物からなることを特徴としている；

##### 【0007】

##### 【化6】

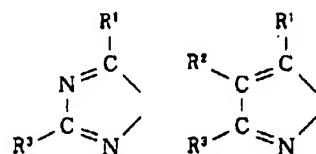


【0008】(式中、A<sup>+</sup>はカチオンを示し、Qは周期表第13族から選ばれる原子を示し、R<sup>0</sup>は2価の有機基を示す。)

前記一般式(I-a)におけるA<sup>+</sup>としては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオンまたは遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどがあり、R<sup>0</sup>が示す2価の有機基としては下記a群に示す基がある。

##### 【0009】

##### 【化7】



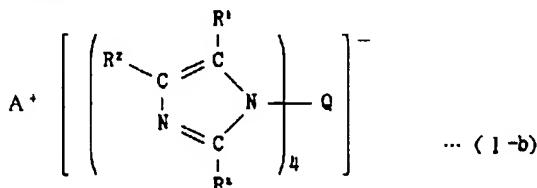
のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基またはケイ素含有基を示し、R<sup>1</sup>ないしR<sup>4</sup>で示される基のうち隣接する2個の基が互いに連結してそれが結合する

炭素原子と共同して炭素数4ないし16の環を形成することがある。)

このような前記一般式(I-a)で表されるイオン性化合物としては、下記一般式(I-b)で表される化合物が好ましい。

【0011】

【化8】

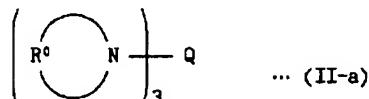


【0012】(式中、 $A^+$ は前記一般式(I-a)と同じ意味であり、Qは周期表第13族から選ばれる原子を示し、 $R^1$ および $R^4$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基またはケイ素含有基を示し、これらの基が互いに連結してそれが結合する炭素原子と共同して炭素数4ないし16の環を形成することがあり、 $R^2$ は、芳香環を有する基を示す。)

本発明の他の態様に係るオレフィン重合用触媒成分は、下記一般式(II-a)で表される化合物(以下「13族化合物」ということがある。)からなることを特徴としている:

【0013】

【化9】



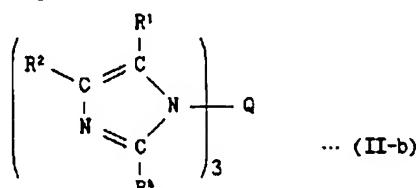
【0014】(式中、Qは周期表第13族から選ばれる原子を示し、 $R^0$ は2価の有機基を示す。)

前記一般式(II-a)において $R^0$ が示す2価の有機基としては、前記a群に示す基がある。

【0015】前記一般式(II-a)で表される化合物としては、下記一般式(II-b)で表される化合物が好ましい。

【0016】

【化10】



【0017】(式中、Qは周期表第13族から選ばれる原子を示し、 $R^1$ および $R^4$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲ

ン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基またはケイ素含有基を示し、これらの基が互いに連結してそれが結合する炭素原子と共同して炭素数4ないし16の環を形成することがあり、 $R^2$ は、芳香環を有する基を示す。)本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A)周期表第3~12族の遷移金属化合物と、(B)前記一般式(I-a)で表されるイオン性化合物または(B')前記一般式(II-a)で表される化合物と、必要に応じて(C)有機金属化合物とから形成されることを特徴としている。

【0018】本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記オレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

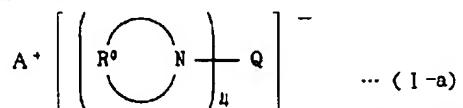
【0019】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るオレフィン重合用触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0020】本発明に係るオレフィン重合用触媒成分は、下記一般式(I-a)で表されるイオン性化合物からなる。

【0021】

【化11】



【0022】式中、 $A^+$ は、カチオンであり、具体的にはカルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどを示す。

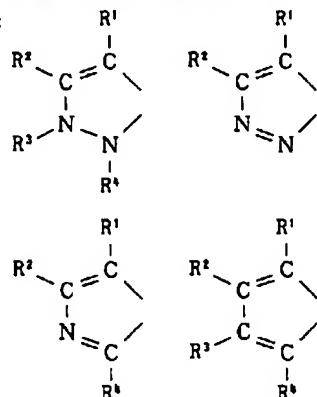
【0023】カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0024】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン; N,N-ジエチルアリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペントメチルアリニウムカチオンなどのN,Nジアルキルアリニウムカチオン; ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0025】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0026】Qは、周期表第13族から選ばれる原子であり、ホウ素またはアルミニウムが好ましい。R<sup>0</sup>は2価の有機基を示し、たとえば主鎖が炭素原子および/または窒素原子から形成される2価の有機基、特に主鎖が少なくとも2個の炭素原子を含み、主鎖中に窒素原子を

a群:



【0029】式中、R<sup>1</sup>ないしR<sup>4</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基またはケイ素含有基を示す。

【0030】ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基などが挙げられる。炭化水素基のうち芳香環を有する基としては、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基；ペンタフルオロビフェニル、ノナフルオロフェニルなどの置換アリール基などの6～20個の炭素原子を有する基が挙げられる。

【0031】炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有炭化水素基としてはアルコシキ基、アルコシキアルキル基などがあり、アルコキシ基として具体的にはメトキシ、エトキシ、n-ブロボキシ、i-ブロボキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシなどが挙げられ、アルコシキアルキル基として具体的には、メトキシメチル、メトキシエチルなどが挙げられる。

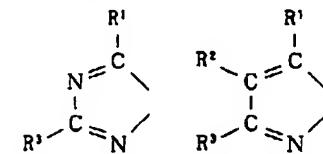
【0032】ケイ素含有基としてはメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリブロビルシリル

有してもよい2価の有機基が挙げられる。

【0027】具体的には、下記a群に示すような基が挙げられる。

【0028】

【化12】



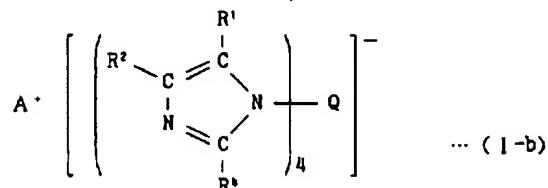
リル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0033】またR<sup>1</sup>ないしR<sup>4</sup>で示される基のうち隣接する2個の基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共同して炭素数4ないし16の環を形成することがあり、隣接する基が環を形成する態様としては、ナフチル骨格、インデニル骨格、フルオレニル骨格を有する基などが例示される。

【0034】上記一般式(I-a)で表されるイオン性化合物としては、下記一般式(I-b)で表される化合物が好ましい。

【0035】

【化13】



【0036】式中、A<sup>+</sup>およびQは、前記一般式(I-a)と同じ意味である。R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基またはケイ素含有基を示し、具体的には前記と同様の原子または基が挙げられる。

【0037】またR<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>は互いに連結してそれ

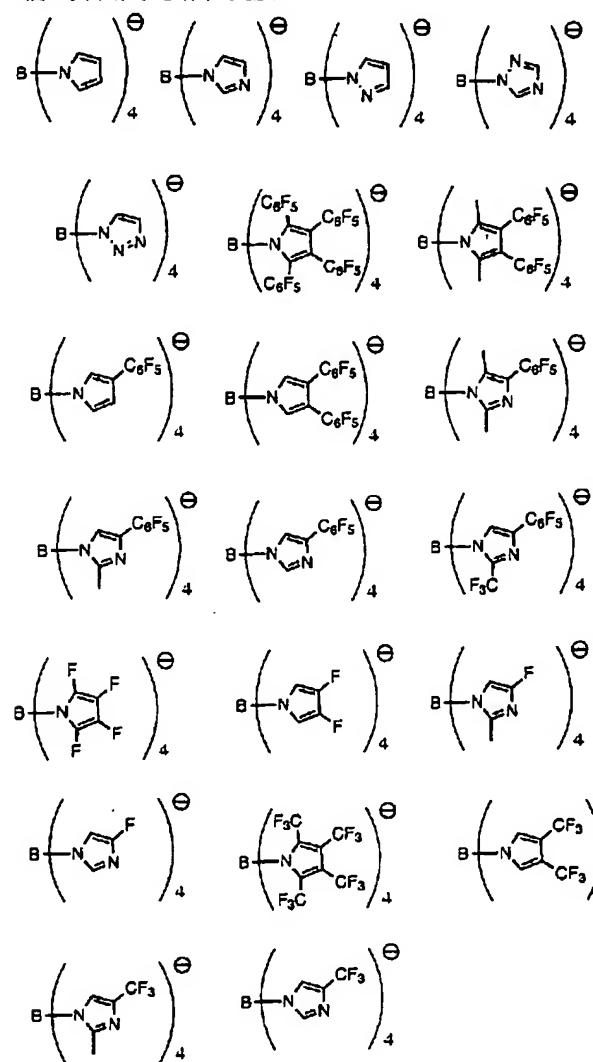
それが結合する炭素原子と共同して炭素数4ないし16の環を形成することがあり、環を形成する態様としては、ナフチル骨格、インデニル骨格、フルオレニル骨格を有する基などが例示される。

【0038】R<sup>2</sup>は、芳香環を有する基を示し、具体的には、前記と同様の6～20個の炭素原子を有する基が

挙げられる。このような一般式(I-a)で表されるイオン性化合物のアニオン部としては、下記のようなアニオンが例示される。

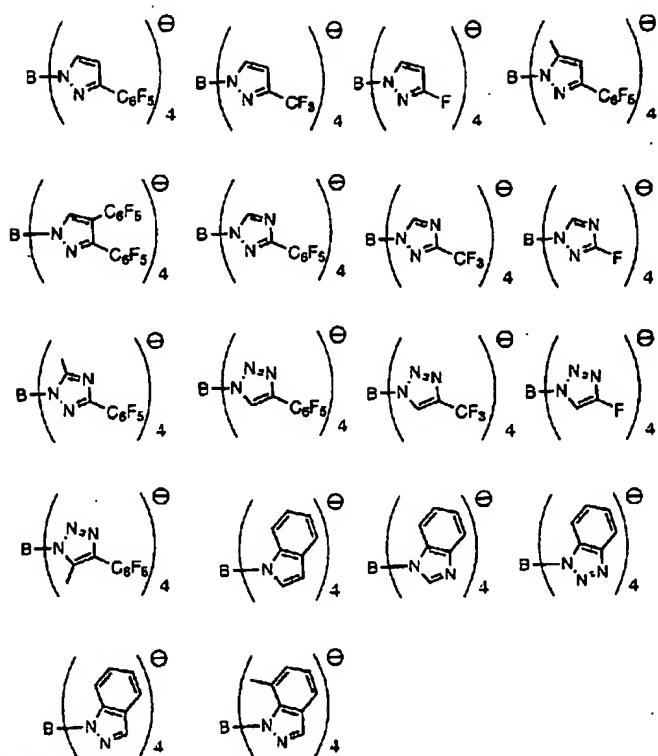
【0039】

【化14】



【0040】

【化15】

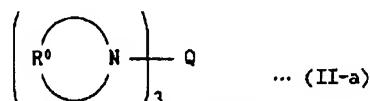


【0041】これらはホウ素化合物アニオンの例であるが、これらのアニオンのホウ素をアルミニウムに置き換えたアニオンも例示される。上述したようなイオン性化合物は、オレフィン重合用触媒成分として用いることができ、後述するような遷移金属化合物と組合わせると、オレフィン重合活性を有する。これらのイオン性化合物のなかでも、前記一般式(I-b)で表される化合物は、遷移金属化合物と組合わせて使用した場合、オレフィン重合活性が高いので好ましい。

【0042】本発明に係るオレフィン重合用触媒成分の他の態様は、下記一般式(II-a)で表される化合物(13族化合物)である。

【0043】

【化16】

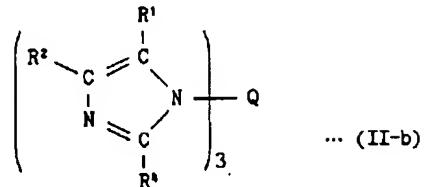


【0044】式中、Qは、周期表第13族から選ばれる原子であり、ホウ素またはアルミニウムが好ましい。R<sup>0</sup>は2価の有機基を示し、たとえば主鎖が炭素原子および/または窒素原子から形成される2価の有機基、特に主鎖が少なくとも2個の炭素原子を含み、主鎖中に窒素原子を有してもよい2価の有機基が挙げられる。具体的には前記a群に示すような基が挙げられる。

【0045】上記一般式(II-a)で表される化合物としては、下記一般式(II-b)で表される化合物が好ましい。

【0046】

【化17】



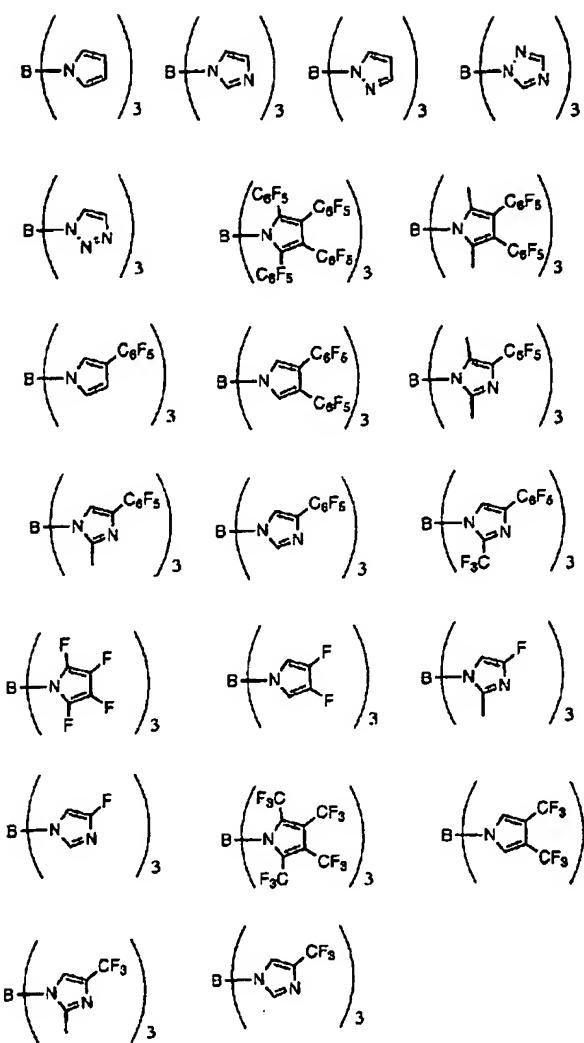
【0047】式中、Qは、前記一般式(II-a)と同じ意味である。R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基またはケイ素含有基を示し、具体的には前記と同様の原子または基が挙げられる。

【0048】またR<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>は互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共同して炭素数4ないし16の環を形成することがあり、環を形成する態様としては、ナフチル骨格、インデニル骨格、フルオレニル骨格を有する基などが例示される。

【0049】R<sup>2</sup>は、芳香環を有する基を示し、具体的には、前記と同様のものが挙げられる。このような一般式(II-a)で表される13族化合物としては、下記のような化合物が例示される。

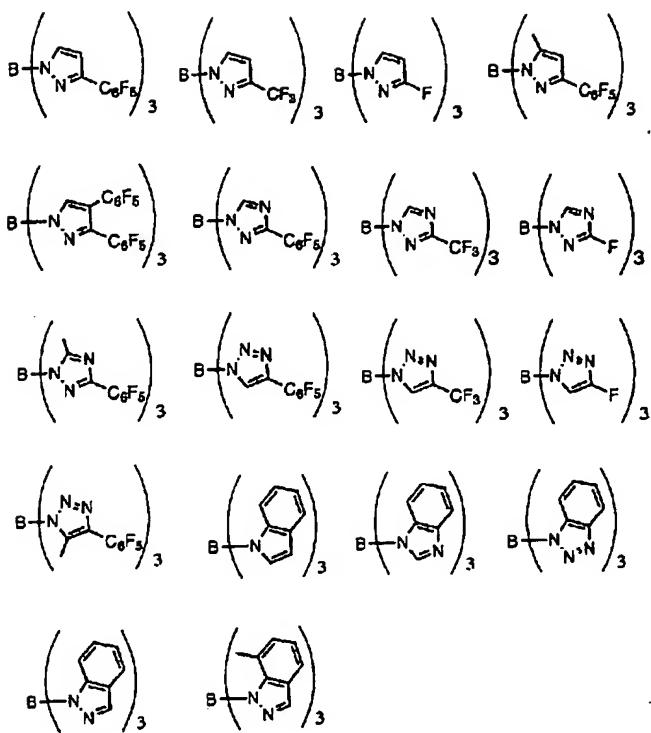
【0050】

【化18】



【0051】

【化19】



【0052】これらはホウ素化合物の例であるが、これらの化合物のホウ素をアルミニウムに置き換えた化合物も例示される。上述したような13族化合物は、オレフィン重合用触媒成分として用いることができ、後述するような遷移金属化合物と組合わせると、オレフィン重合活性を有する。これらの13族化合物のなかでも、前記一般式(II-b)で表される化合物は、遷移金属化合物と組合わせて使用した場合、オレフィン重合活性が高いので好ましい。

【0053】次に、前記イオン性化合物または13族化合物を触媒成分として用いたオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法について説明する。本発明のオレフィン重合用触媒は、(A)周期表第3～12族の遷移金属化合物と、(B)前記一般式(I-a)で表されるイオン性化合物または(B')前記一般式(II-a)で表される13族化合物と、必用に応じて、(C)有機金属化合物から形成されている。

【0054】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各成分について具体的に説明する。

#### (A) 周期表第3～12族の遷移金属化合物

(A) 遷移金属化合物としては、たとえば下記一般式(III-1)または一般式(IV)で表される化合物が挙げられる。

【0055】 $M^1 L^1_x \dots$  (III-1)

(式中、 $M^1$ は周期表第4族の遷移金属原子を示し、 $L^1$ は遷移金属原子 $M^1$ に配位する配位子を示し、少なくとも1個の $L^1$ はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子である。

以外の $L^1$ は、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子であり、 $x$ は遷移金属原子 $M^1$ の原子価である。)

$M^3 L^3_x \dots$  (IV)

(式中、 $M^3$ は周期表第3～12族の遷移金属原子を示し、 $L^3$ は遷移金属原子 $M^3$ に配位するシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の中性またはアニオン性配位子を示し、配位子 $L^3$ は遷移金属原子 $M^3$ と、B、C、N、O、P、S、ハロゲンなどの原子で、電荷の状態が中性またはアニオンの形式で結合している。 $x$ は遷移金属原子 $M^3$ の原子価である。)

一般式(III-1)中、 $M^1$ は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的には、ジルコニウム、チタンまたはハニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

【0056】 $x$ は遷移金属原子 $M^1$ の原子価であり、遷移金属原子 $M^1$ に配位する配位子 $L^1$ の個数を示す。 $L^1$ は遷移金属原子に配位する配位子を示し、少なくとも1個の $L^1$ はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の $L^1$ は、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子である。

【0057】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル

基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基あるいはインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、炭素原子数が1～20の(ハロゲン化)炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。

【0058】上記一般式(III-1)で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、(置換)アルキレン基、(置換)シリレン基などの2価の結合基を介して結合されてもよい。このような2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2価の結合基を介して結合されている遷移金属化合物としては後述するような一般式(III-3)で表される遷移金属化合物が挙げられる。

【0059】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子<sup>1</sup>としては、具体的に下記のようなものが挙げられる。炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニリル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

【0060】炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としてはヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0061】イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエン

スルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ベンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ベンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0062】ケイ素含有基としてはメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0063】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。このような遷移金属化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式(III-2)で示される。

【0064】R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>R<sup>14</sup>M<sup>1</sup> … (III-2)  
式中、M<sup>1</sup>は、前記と同様の周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム原子である。

【0065】R<sup>11</sup>は、シクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)を示し、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)、炭素原子数が1～20の(ハロゲン化)炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示す。

【0066】本発明では上記一般式(III-2)で示される遷移金属化合物において、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>のうち少なくとも1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)である化合物、たとえばR<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)である化合物が好ましく用いられる。また、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)である場合、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、スルフォネート基、ハロゲン原子または水素原子であることが好ましい。

【0067】以下に、前記一般式(III-1)で表され、

M<sup>1</sup> がジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムフエノキシモノクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(オクチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムメトキシクロリド、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(エチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(アセチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(ヘキシルシクロベンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(ジメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルエチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルプロピルシクロベンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルブチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(ジメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド。

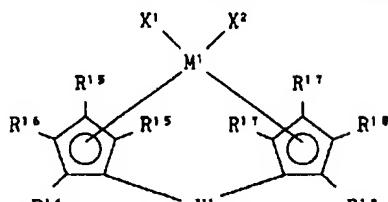
リド、ビス(メチルプロピルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルヘキシルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルブチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルベンジルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルヘキシルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロヘキシルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロベンタジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロベンタジエニル)シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロベンタジエニル)フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロベンタジエニル)ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロベンタジエニル)メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス(シクロベンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロベンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、ビス(ジメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(メチルエチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、ビス(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0068】なお上記例示において、シクロベンタジエニル環の二置換体は、1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は、1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-、i-、sec-、tert-などの異性体を含む。

【0069】また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置換した化合物を挙げることもできる。2個のシクロベンタジエニル骨格を有する配位子が2価の結合基を介して結合されている遷移金属化合物としては、たとえば下記式(III-3)で表される化合物が挙げられる。

【0070】

【化20】



【0071】式中、M<sup>1</sup> は、周期表第4族の遷移金属原

… (III-3)

子を示し、具体的には、ジルコニウム、チタニウムまた

はハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ および $R^{18}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子を示す。 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ および $R^{18}$ で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。なお、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ および $R^{18}$ が各々2ヶ所に表示されているが、それぞれたとえば $R^{15}$ と $R^{15}$ などは、同一の基でもよくまた相異なる基でもよい。 $R$ で示される基のうち同一のサフィックスのものは、それらを繋いで、環を形成する場合の好ましい組み合せを示している。

【0072】炭素原子数が1～20の炭化水素基として具体的には、前記一般式(III-1)における $L^1$ と同様のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられる。

【0073】これらの炭化水素基が結合して形成する環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、インデン環などの縮環基、および前記縮環基上の水素原子がメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基で置換された基が挙げられる。

【0074】炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。ケイ素含有基として具体的には、前記一般式(III-1)における $L^1$ と同様のモノ炭化水素置換シリル、ジ炭化水素置換シリル、トリ炭化水素置換シリル、炭化水素置換シリルのシリルエーテル、ケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0075】酸素含有基としては、前記一般式(III-1)における $L^1$ と同様のヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0076】イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基などが挙げられる。窒素含有基としてはアミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

【0077】リン含有基としてはジメチルfosフィノ、ジフェニルfosフィノなどのfosフィノ基などが挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

【0078】これらのうち炭素原子数が1～20の炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、ブ

ロピル、ブチルの炭素原子数が1～4の炭化水素基、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環上の水素原子がメチル、エチル、n-ブロピル、iso-ブロピル、n-ブチル、isop-ブチル、tert-ブチルなどのアルキル基で置換された基であることが好ましい。

【0079】 $X^1$ および $X^2$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示す。

【0080】炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基およびハロゲン原子としては、前記 $R^{15}$ ～ $R^{18}$ と同様の基および原子を挙げることができる。

【0081】イオウ含有基としては、前記 $R^{15}$ ～ $R^{18}$ と同様の基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が例示できる。

【0082】ケイ素含有基としては、前記 $R^{15}$ ～ $R^{18}$ と同様のケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基が挙げられる。これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。

【0083】 $Y^1$ は、炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{19}$ 、 $-P(R^{19})-$ 、 $-P(O)(R^{19})-$ 、 $-BR^{19}$ または $-AlR^{19}-$ 〔ただし、 $R^{19}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である〕を示す。

【0084】炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基として具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基；ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などが挙げられる。

【0085】炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化

炭化水素基として具体的には、クロロメチレンなどの上記炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化した基などが挙げられる。

【0086】2価のケイ素含有基としては、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(*n*-プロビル)シリレン、ジ(*i*-プロビル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(*p*-トリル)シリレン、ジ(*p*-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン基；アルキルアリールシリレン基；アリールシリレン基；テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン基；アルキルアリールジシリレン基；アリールジシリレン基などが挙げられる。

【0087】2価のゲルマニウム含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基などが挙げられる。2価のスズ含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基などが挙げられる。

【0088】これらのうち、ジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレンなどの置換シリレン基が特に好ましい。また、R<sup>19</sup>は、前記R<sup>15</sup>～R<sup>18</sup>と同様のハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。

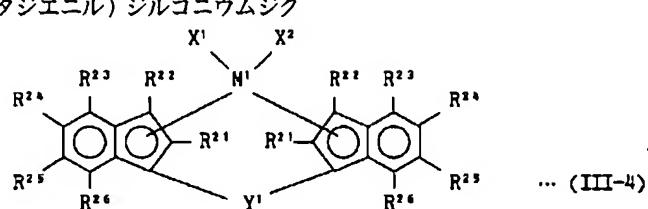
【0089】以下に、前記式(III-3)で表される遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。エチレン-ビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-クロルベンゼンスルホナト)、エチレン-ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジ

ロリド、ジメチルシリレン-ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ジメチルシリレン-ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(4-メチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(4-メチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0090】また上記のような化合物中のジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることもできる。前記一般式(III-3)で表される遷移金属化合物として、他の具体的な例としては下記一般式(III-4)または(III-5)で表される遷移金属化合物がある。

[0091]

【化21】



【0092】式中、M<sup>1</sup> は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R<sup>21</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～6の炭化水素基を示し、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシルなどのアルキル基；ビニル、プロペニルなどのアルケニル基などが挙げられる。

【0093】これらのうちインデニル基に結合した炭素原子が1級のアルキル基が好ましく、さらに炭素原子数が1～4のアルキル基が好ましく、特にメチル基およびエチル基が好ましい。

【0094】R<sup>22</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>およびR<sup>26</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子またはR<sup>21</sup>と同様の炭素原子数が1～6の炭化水素基を示す。R<sup>23</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭素原子数が6～16のアリール基を示し、具体的には、フェニル、α-ナフチル、β-ナフチル、アントリル、フェナントリル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリルなどが挙げられる。これらのうちフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリルであることが好ましい。

【0095】これらのアリール基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、α-またはβ-ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリルなどのアリール基などの炭素原子数が1～20の炭化水素基；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどの有機シリル基で置換されていてもよい。

【0096】X<sup>1</sup> およびX<sup>2</sup> は、互いに同一でも異なっていてもよく、前記一般式(III-3)におけるX<sup>1</sup> およびX<sup>2</sup> 同じである。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数が1～20の炭化水素基であることが好ましい。

【0097】Y<sup>1</sup> は、前記一般式(III-3)における、Y<sup>1</sup>と同じである。これらのうち、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキ

ルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることがより好ましい。

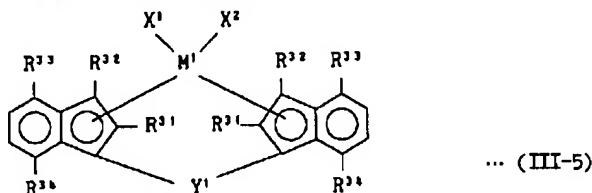
【0098】以下に上記一般式(III-4)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(α-ナフチル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(β-ナフチル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(1-アントリル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(2-アントリル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(9-アントリル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(フェナントリル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-フルオロフェニル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(ベンタフルオロフェニル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-クロロフェニル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(m-クロロフェニル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(o-クロロフェニル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(o,p-ジクロロフェニル)フェニルインデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-ブロモフェニル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-トリル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(m-トリル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(o-トリル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(o,o'-ジメチルフェニル)-1-インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-エチルフェニル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-i-ブロピルフェニル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-ベンジルフェニル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-ビフェニル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(m-ビフェニル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-ビフェニル)インデニル)}|ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-)

トリメチルシリレンフェニル) インデニル) ジルコニアムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(m-トリメチルシリレンフェニル) インデニル) ジルコニアムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-フェニル-4-フェニルインデニル) ジルコニアムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニアムジクロリド、rac-ジ-(i-プロピル)シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニアムジクロリド、rac-ジ-(n-ブチル)シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニアムジクロリド、rac-ジシクロヘキシルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニアムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニアムジクロリド、rac-ジ(p-トリアリル)シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニアムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニアムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニアムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニアムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニアムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニアムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-(α-ナフチル)インデニル) ジルコニアムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-(β-ナフチル)インデニル) ジルコニアムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-(5-アセナフチル)インデニル) ジルコニアムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-(9-アントリル)インデニル) ジルコニアムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-(9-フェナントリル)}



【0100】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることもできる。本発明では、炭素原子数が3以上のオレフィンを重合する際には、前記一般式(III-4)で表される遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として好ましく用いられる。

【0101】このような一般式(III-4)で表される遷移金属化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288



【0104】式中、M¹は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R³¹およびR³²は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、具体的には、前記R¹⁵～R¹⁸と同様の原子または基が挙げられる。

【0105】これらのうちR³¹は、炭素原子数が1～20の炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1～3の炭化水素基であることが好ましい。

【0106】R³²は、水素原子または炭素原子数が1～20の炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子あるいは、メチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1～3の炭化水素基であることが好ましい。

【0107】R³³およびR³⁴は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～20のアルキル基を示し、具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどが挙げられる。

【0108】これらのうちR³³は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。X¹およびX²は、互いに同一でも異なっていてもよく、前記一般式(III-3)におけるX¹およびX²と同じである。

【0109】Y¹は、前記一般式(III-3)における、Y¹と同じである。以下に上記一般式(III-5)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジル

(1985)、第63～67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書および実施例に準じて製造することができる。

【0102】次に、一般式(III-5)で表される遷移金属化合物について説明する。

【0103】

【化22】

... (III-5)

コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロロメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-ブチル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(シクロヘキシル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウ

ムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-エチルインデニル) } ジルコニウムジブロミド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-n-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-n-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-sec-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-t-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-n-ペンチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-n-ヘキシルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-シクロヘキシルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-トライメチルシリルメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-フェニルエチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-フェニルジクロロメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-クロロメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (i-プロピル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (シクロヘキシル) シリ

ン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-t-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (メタンスルホナト) 、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (p-フェニルスルフィナト) 、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-3-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4,6-ジ-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-イソプロピリデン-ビス {1- (2,4,7-トリメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

【0110】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることもできる。これらの中で、4位にi-プロピル、sec-ブチル、tert-ブチル基などの分岐アルキル基を有するものが、特に好ましい。

【0111】本発明では、炭素原子数が3以上のオレフィンを重合する際には、前記一般式 (III-5) で表される遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として好ましく用いられる。

【0112】上記のような一般式 (III-5) で表される遷移金属化合物は、インデン誘導体から既知の方法たとえば特開平4-268307号公報に記載されている方

法により合成することができる。

【0113】また、本発明では、(A) 遷移金属化合物として下記一般式 (III-6) で表される化合物を用いることもできる。



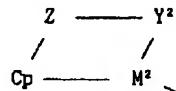
式中、M<sup>2</sup> は周期表第4族の遷移金属原子を示す。

【0114】L<sup>2</sup> は、非局在化π結合基の誘導体であり、金属M<sup>2</sup>活性サイトに拘束幾何形状を付与しており、X<sup>3</sup> は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子または20個以下の炭素原子、ケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を含有する炭化水素基、シリル基もしくはゲルミル基である。

【0115】このような一般式 (III-6) で表される化合物のうちでは、下記一般式 (III-7) で表される化合物が好ましい。

【0116】

【化23】



【0117】式中、M<sup>2</sup> は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。Cp は、M<sup>2</sup> にπ結合しており、かつ置換基Zを有する置換シクロペンタジエニル基またはその誘導体を示す。

【0118】Z は、酸素原子、イオウ原子、ホウ素原子または周期表第14族の原子を含む配位子を示し、たとえば-Si(R<sup>41</sup>)<sub>2</sub> -、-C(R<sup>41</sup>)<sub>2</sub> -、-Si(R<sup>41</sup>)<sub>2</sub> Si(R<sup>41</sup>)<sub>2</sub> -、-C(R<sup>41</sup>)<sub>2</sub> C(R<sup>41</sup>)<sub>2</sub> -、-C(R<sup>41</sup>)<sub>2</sub> C(R<sup>41</sup>)<sub>2</sub> C(R<sup>41</sup>)<sub>2</sub> -、-C(R<sup>41</sup>)=C(R<sup>41</sup>) -、-C(R<sup>41</sup>)<sub>2</sub> Si(R<sup>41</sup>)<sub>2</sub> -、-Ge(R<sup>41</sup>)<sub>2</sub> -などである。

【0119】Y<sup>2</sup> は、窒素原子、リン原子、酸素原子またはイオウ原子を含む配位子を示し、たとえば-N(R<sup>42</sup>)<sub>2</sub> -、-O-、-S-、-P(R<sup>42</sup>)<sub>2</sub> -などである。またZとY<sup>2</sup> とで縮合環を形成してもよい。

【0120】上記R<sup>41</sup> は水素原子または20個までの非水素原子をもつアルキル基、アリール基、シリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基およびこれらの組合せから選ばれた基であり、R<sup>42</sup> は炭素原子数が1~10のアルキル、炭素原子数が6~10のアリール基もしくは炭素原子数が7~10のアラルキル基であるか、または1個もしくはそれ以上のR<sup>41</sup>と30個までの非水素原子の縮合環系を形成してもよい。

【0121】X<sup>3</sup> は、前記一般式 (III-6) の定義と同様である。以下に上記一般式 (III-7) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。(tert-ブチルアミド)(テトラメチル-カ<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(メチルアミド)(テトラメチル-カ<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(エチルアミド)(テトラメチル-カ<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)-メチレンチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル-カ<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル-カ<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジクロリド、(ベンジルアミド)ジメチル-(テトラメチル-カ<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(フェニルホスフィド)ジメチル(テトラメチル-カ<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジルなど。

【0122】一般式 (IV) 中、M<sup>3</sup> は周期表第3~12族の遷移金属原子を示し、好ましくは周期表第4~10族の遷移金属原子であり、より好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニッケル、パラジウム、クロム、鉄、コバルトである。L<sup>3</sup> は遷移金属原子M<sup>3</sup> に配位するシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の中性またはアニオン性配位子を示し、配位子L<sup>3</sup> は遷移金属原子M<sup>3</sup> と、B、C、N、O、P、S、ハロゲンなどの原子で、電荷の状態が中性またはアニオンの形式で結合している。これらのL<sup>3</sup> で示される配位子は、互いに同一でも異なっていてもよい。中性配位子のなかでBで結合している配位子の例としてはアルキルボラン、アリールボランなどが挙げられ、Cで結合している配位子の例としては、共役ジエン化合物残基などが挙げられ、Nで結合している配位子の例としては、アミノ、アミド、スルホニアミド、イミド、イミノなどが挙げられ、Oで結合している配位子の例としては、アルコキシ、カルボニル、エステル、アミドなどが挙げられ、Pで結合している配位子の例としては、fosfin、fosfiteなどが挙げられ、Sで結合している配位子の例としては、チオフェノール、フルフィド、チオケトン、チオケトエステルなどが挙げられる。アニオン性配位子のなかで、Bで結合している配位子の例としては、アルキルボレート、アリールボレート、ボラベンゼンなどが挙げられ、Cで結合している配位子の例としては、π-アリールなどが挙げられる、Nで結合している配位子の例としては、アミド、アミジン、イミダゾール、アミデート、イミデートなどが挙げられ、Oで結合している配位子の例としては、フェノキシド、アルコキシド、カルボキシル、オキシム、ケトアルコキシなどが挙げられ、Pで結合している配位子の例としては、fosfateなどが挙げられ、Sで結合している配位子の例としては、チオフェノキシド、チオカルボンキシル基、ジチオカルバメート基などが挙げられる。このような一般式 (IV) で表される化合物としては、たとえば以下のようなものが挙げられる。このような遷移金属化合物は、単独でま

たは2種以上混合して用いることができる。

(B) イオン性化合物または(B')13族化合物

(B) イオン性化合物または(B')13族化合物としては、前記一般式(I-a)で表されるイオン性化合物または前記一般式(II-a)で表される13族化合物が挙げられる。これらのうち、イオン性化合物が好ましい。

【0123】上記のようなイオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組合させて用いることができ、13族化合物は、1種単独でまたは2種以上組合させて用いることができる。また、イオン性化合物および13族化合物を2種以上組合させて用いることもできる。

【0124】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記(A)遷移金属化合物と、前記(B)イオン性化合物または(B')13族化合物とから形成されるが、必要に応じて下記(C)有機金属化合物を含むことができる。

【0125】(C)有機金属化合物

本発明において、必要に応じて用いられる有機金属化合物(C)として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が挙げられる。

【0126】

(C-1) 一般式  $R^a_m A_1 (OR^b)_n H_p X_q$

(式中、R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は、互いに同一でも異なるてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは0≤m≤3、nは0≤n<3、pは0≤p<3、qは0≤q<3の数であり、かつm+n+p+q=3である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0127】(C-2) 一般式  $M^3 A_1 R^a$

(式中、M<sup>3</sup>はLi、Na、Kを示し、R<sup>a</sup>は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。)で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0128】(C-3) 一般式  $R^a R^b M^4$

(式中、R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は、互いに同一でも異なるてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、M<sup>4</sup>はMg、ZnまたはCdである。)で表される第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0129】前記(C-1)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

①一般式  $R^a_m A_1 (OR^b)_{3-m}$

(式中、R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は、互いに同一でも異なるてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは1~5≤m≤3の数である。)で表される有機アルミニウム化合物。

②一般式  $R^a_m A_1 X_{3-m}$

(式中、R<sup>a</sup>は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは

好ましくは0<m<3である。)で表される有機アルミニウム化合物。

③一般式  $R^a_m A_1 H_{3-m}$

(式中、R<sup>a</sup>は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは2≤m<3である。)で表される有機アルミニウム化合物。

④一般式  $R^a_m A_1 (OR^b)_n X_q$

(式中、R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は、互いに同一でも異なるてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは0≤m≤3、nは0≤n<3、qは0≤q<3の数であり、かつm+n+q=3である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0130】(C-1)に属するアルミニウム化合物としてより具体的にはトリエチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウムなどのトリn-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルベンチルアルミニウム、トリ3-メチルベンチルアルミニウム、トリ4-メチルベンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；トリイソブレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソブロボキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブロキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブロキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；R<sup>a</sup><sub>2.5</sub>A<sub>1</sub>(OR<sup>b</sup>)<sub>0.5</sub>などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、ブロビルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウム。

ニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0131】また(C-1)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

【0132】前記(C-2)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$

$LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

【0133】その他にも、有機金属化合物(C)としては、一般式

$(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$

(式中、x、yおよびzは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)で表されるイソブレニルアルミニウムを使用することもできる。

【0134】さらにその他にも、有機金属化合物(C)としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0135】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0136】本発明で用いる有機金属化合物(C)としては、分岐鎖状のアルキル基を有する金属化合物が好ましく、特にエチル基、イソブリル基、イソブチル基を有する金属化合物、中でもトリイソブチル金属化合物が好ましい。また金属としてはアルミニウムが好ましく、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが最も好ましい。

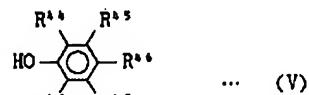
【0137】このような有機金属化合物は、単独でまたは2種以上混合して用いることができる。また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、必要に応じて下記(D)フェノール誘導体を含むことができる。

【0138】(D) フェノール誘導体

本発明において、必要に応じて用いられるフェノール誘導体(D)は、下記一般式(V)で表される化合物である。

【0139】

【化24】



【0140】式中、 $R^{44} \sim R^{48}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアリールシリル基、水素原子またはハロゲン原子を示し、具体的にはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が1～20のアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、 $\alpha$ -または $\beta$ -ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレンイル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリルなどの炭素原子数が6～20のアリール基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどの炭素原子数が1～20のアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどの炭素原子数が6～20のアリーロキシ基；トリフェニルシリルなどのトリアリールシリル基；前記と同様の、ハロゲン原子が挙げられる。

【0141】このような前記一般式(V)で表されるフェノール誘導体として具体的には、以下のような化合物が挙げられる。2-t-ブチルフェノールなどのモノアルキル置換フェノール；2,6-ジメチルフェノール、2,4-ジ-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチルフェノール、3,5-ジ-t-ブチルフェノール、2-t-ブチル-4-メチルフェノール、2-t-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジイソプロピルフェノールなどのジアルキル置換フェノール；2,6-ジメチル-4-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-n-ブチルフェノール、2-(1-メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2-メチル-4,6-ジノニルフェノール、2,6-ジイソブロピル-4-メチルフェノールなどのトリアルキル置換フェノール；2-フェニルフェノール、3-フェニルフェノール、4-フェニルフェノールなどのモノアリール置換フェノール；2,6-ジフェニルフェノールなどのジアリール置換フェノール；2,6-ジメチル-4-フェニルフェノールなどのジアルキルモノアリール置換フェノール；2,6-ジフェニル-4-メチルフェノールなどのモノアルキルジアリール置換フェノール；2-t-ブチル-4-メトキシフェノールなどのモノアルキルモノアルコキシ置換フェノール；

2,6-ジ-t-ブチル-4-メトキシフェノールなどのジアルキルモノアルコキシ置換フェノール；2-フェニル-4-メトキシフェノールなどのモノアリールモノアルコキシ置換フェノール；2,6-ジ-トリフェニルシリルフェノールなどのジ(トリアリールシリル)置換フェノール；2,6-ジ-トリフェニルシリル-4-メチルフェノールなどのアルキルジ(トリアリールシリル)置換フェノールなど。

【0142】これらの中では、R<sup>44</sup>、R<sup>46</sup>およびR<sup>48</sup>のうち少なくとも1個が炭素原子数1～12の炭化水素基で置換されたフェノール誘導体が好ましい。このようなフェノール誘導体は、単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

【0143】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような(A)遷移金属化合物、(B)イオン性化合物または(B')13族化合物、(C)有機金属化合物および(D)フェノール誘導体の一部または全部を下記のような担体に担持した固体触媒として使用することもできる。

#### 【0144】(E) 担体

(E) 担体としては、無機あるいは有機の化合物であつて、粒径が10～300μm、好ましくは20～200μmの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的にはSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO、BaO、ThO<sub>2</sub>などを含む混合物、たとえばSiO<sub>2</sub>-MgO、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-MgOなどを例示することができる。これらのSiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0145】なお、上記無機酸化物には少量のNa<sub>2</sub>C<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、BaSO<sub>4</sub>、KNO<sub>3</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>Oなどの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0146】このような(E) 担体はその種類および製法により性状は異なるが、本発明で好ましく用いられる担体は、比表面積が50～1000m<sup>2</sup>/g、好ましくは100～700m<sup>2</sup>/gであり、細孔容積が0.3～2.5cm<sup>3</sup>/gであることが望ましい。該担体は、必要に応じて100～1000°C、好ましくは150～700°Cで焼成して用いられる。

【0147】さらに、(E) 担体としては、粒径が10～300μmである有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペントンなどの炭素原子数が2～14のα-オレフィンを主成分として生成される(共)重合体あるいはビニルシ

クロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

#### 【0148】オレフィン重合用触媒

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記のような(A)遷移金属化合物、および(B)イオン性化合物(または(B')13族化合物)、必要に応じて(C)有機金属化合物および/または(D)フェノール誘導体から形成されている。

【0149】以下、本発明に係るオレフィン重合用触媒の供給法および調製法を(B)イオン性化合物を用いた場合を例に挙げて説明するが、(B')13族化合物を用いた場合も(B)イオン性化合物を用いた場合と同様の方法で供給、調製することができる。

【0150】前記各成分は重合器に個別に供給してもよく、また前記各成分から選ばれる任意の2成分以上を予め重合器外で接触させてから重合器に供給してもよい。この場合、(A)遷移金属化合物と、(B)イオン性化合物とを予め重合器外で接触させて予備接触触媒を調製した後、該予備接触触媒と、(C)有機金属化合物および(D)フェノール誘導体を重合器に供給することが好ましい。

【0151】前記各成分を重合器に別個に供給する場合には、供給順序は特に限定されないが、(C)有機金属化合物、(D)フェノール誘導体、(A)遷移金属化合物、(B)イオン性化合物の順序で供給することが好ましい。また、前記のように予備接触触媒を調製した場合には、供給順序は特に限定されないが、(C)有機金属化合物、(D)フェノール誘導体、予備接触触媒の順序で重合器に供給することが好ましい。

【0152】予備接触触媒を調製するときには、アルキルリチウム化合物、アルキルマグネシウム化合物、アルキルアルミニウム化合物などの周期表第1～3族および第11～13族の有機金属化合物を用いることができる。

【0153】アルキルリチウム化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウムなどが挙げられる。アルキルマグネシウム化合物としては、メチルマグネシウムクロリド、メチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミドなどが挙げられる。

【0154】アルキルアルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ(2-エチルヘキシル)アルミニウム、トリデシルアルミニウムなどが挙げられる。

【0155】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前

記各成分の一部または全部が前記(E)担体に担持された固体触媒であってもよく、前記固体触媒(成分)にオレフィンが予備重合された予備重合触媒であってよい。

【0156】固体触媒(成分)は、たとえば前記(E)担体と(A)遷移金属化合物および/または(B)イオン性化合物、必要に応じて(C)有機金属化合物および/または(D)フェノール誘導体を不活性溶媒中で混合接触させることにより調製することができる。また、予備重合触媒は、たとえば前記(A)遷移金属化合物、(B)イオン性化合物および(E)担体、必要に応じて(C)有機金属化合物および/または(D)フェノール誘導体の存在下、不活性炭化水素溶媒中にオレフィンを導入することにより調製することができる。なお、固体触媒(成分)、予備重合触媒の調製時に(C)有機金属化合物および/または(D)フェノール誘導体を用いなかった場合には、(C)有機金属化合物および/または(D)フェノール誘導体は、固体触媒(成分)または予備重合触媒とともに重合器に添加される。

【0157】図1に、本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。本発明のオレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が2~20の $\alpha$ -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素原子数が3~20の環状オレフィン、たとえばシクロペントン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。またオレフィンとともに、ブタジエン、イソブレン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペントジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状または環状ジエン；6,10-ジメチル-1,5,6-ウンデカトリエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンなどの鎖状または環状トリエン；6,10,14-トリメチル-1,5,9,13-ペンタデカテトラエン、5,9,13-トリメチル-1,4,8,12-テトラデカテトラエンなどの鎖状または環状テトラエンなど種々のポリエン類を共重合させることもできる。

#### 【0158】オレフィンの重合方法

本発明では、オレフィンの重合は、気相重合法あるいは懸濁重合法、溶液重合法などの液相重合法のいずれでも行うことができる。重合溶媒としては、不活性炭化水素を用いることができ、オレフィン自体を溶媒とすることもできる。

【0159】このような不活性炭化水素溶媒として具体的には、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オ

クタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素；シクロペントン、メチルシクロペントン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などが挙げられる。これら不活性炭化水素媒体のうち脂肪族系炭化水素、脂環族系炭化水素、石油留分などが好ましい。

【0160】重合に際して、(A)遷移金属化合物は、重合系内の(A)遷移金属化合物中の遷移金属原子の濃度として、重合容積1リットル当たり $10^{-8}$ ~ $10^{-3}$ グラム原子、好ましくは $10^{-7}$ ~ $10^{-4}$ グラム原子となるような量で用いられる。(B)イオン性化合物は、該(B)イオン性化合物と(A)遷移金属化合物とのモル比[(B)/(A)]が、0.01~10、好ましくは0.5~5の範囲となるような量で用いられる。

【0161】必要に応じて用いられる有機金属化合物(C)は、該(C)有機金属化合物中の周期表第13族の原子(M)と、(A)遷移金属化合物中の遷移金属との原子比(M/遷移金属)が、通常5~50000、好ましくは10~20000の範囲となるような量で用いられる。また、必要に応じて用いられる(D)フェノール誘導体は、(B)イオン性化合物1モルに対し、0.1~2.9モル、好ましくは0.4~2.5モル、特に好ましくは0.7~2モルの範囲となるように用いられる。

【0162】前記(B')13族化合物の使用量は、(B)イオン性化合物と同様である。重合温度は、通常-50~200°C、好ましくは0~180°Cの範囲であり、重合圧力は、通常常圧ないし100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧~50kg/cm<sup>2</sup>の条件下である。

【0163】重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方式においても行うことができ、さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

#### 【0164】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合用触媒成分は、メタロセン化合物等と組合わせるとオレフィン重合活性を有する。

【0165】本発明のオレフィン重合用触媒は、高いオレフィン重合活性を有している。本発明のオレフィンの重合方法は、オレフィン重合活性が高い。

#### 【0166】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

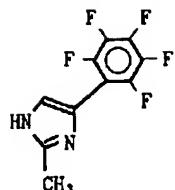
#### 【0167】

#### 【合成例】

4-メチル-3-ペンタフルオロフェニル-1ミダゾールの合成

#### 【0168】

## 【化25】

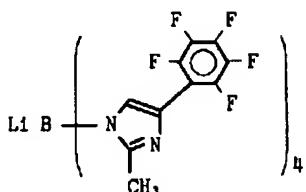


【0169】充分窒素置換した100mlの三ツ口反応器に2-メチルイミダゾール(12.18ミリモル)、ペンタフルオロヨードベンゼン1.70ml(12.18ミリモル)、無水アセトニトリル10mlを加え、攪拌しながら光照射を72時間行った。溶媒を留去し、残留物にジエチルエーテルをいれ、この溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去して淡オレンジ固体を1.00g(収率33%)を得た。構造の同定はFD-MSにより行った。

【0170】リチウムテトラキス(4-メチル-3-ペンタフルオロフェニル-イミダゾール)ホウ素の合成

## 【0171】

## 【化26】

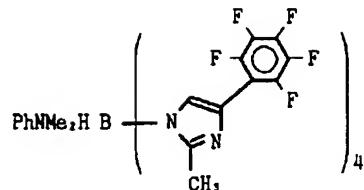


【0172】充分窒素置換した100mlの三ツ口反応器(スターラチップ、コンデンサー、滴下ロート、温度計付)に上記で合成した4-メチル-3-ペンタフルオロフェニル-イミダゾール1.00g(4.03ミリモル)、テトラヒドロホウ酸リチウム0.021(0.96ミリモル)を加え180°Cで加熱しながら攪拌を行った。24時間後、この固体をグラスフィルターで汎過し、汎物を無水トルエン50mlで5回洗浄した。これにより、白色固体を0.8g(収率83%)を得た。

【0173】N,N-ジメチルアニリニウム(テトラキス(4-メチル-3-ペンタフルオロフェニル-イミダゾール)ホウ素の合成

## 【0174】

## 【化27】



【0175】50mlナスフラスコにN,N-ジメチルアニリン0.02g(0.165ミリモル)と水10mlをいれ室温で攪拌し、これに0.1N塩酸水溶液3.3ml(0.33ミリモル)を加え、室温で30分間攪拌して、N,N-ジメチルアニリン塩酸塩を調製した。もう一方で50mlナスフラスコにリチウムテトラキス(4-メチル-3-ペンタフルオロフェニル-イミダゾール)ホウ素0.15g(0.149ミリモル)と水10mlを入れ、室温で30分間攪拌させておく。これに先程調製したN,N-ジメチルアニリン塩酸塩を加え、室温で1日攪拌した。この白色スラリーをグラスフィルターで汎過し、水50mlで洗浄し、得られた固体を減圧下で乾燥させることにより固体を0.09g(収率54%)を得た。

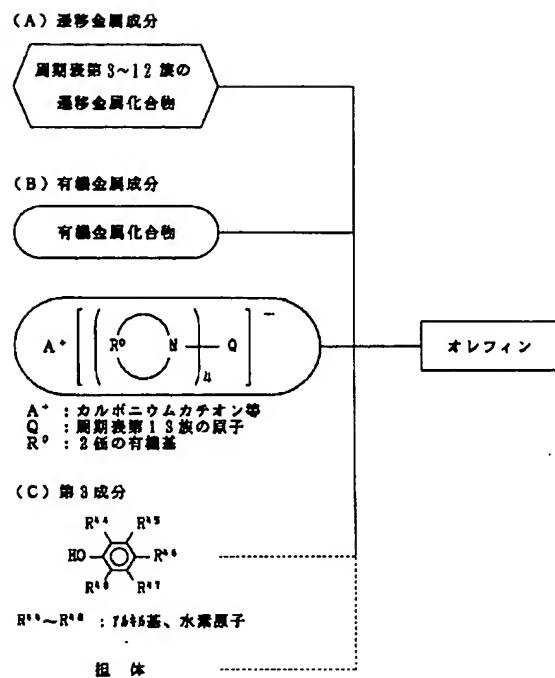
## 【0176】

【実施例1】充分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレープにトルエン400mlを装入し、エチレンを100リットル/時間の量で流通させ、75°Cで10分間保持させておいた。これに、トリイソブチルアルミニウムを0.800ミリモル添加し、次いで、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド0.0008ミリモルを添加し、最後にN,N-ジメチルアニリニウム(テトラキス(4-メチル-3-ペンタフルオロフェニル-イミダゾール)ホウ素0.0016ミリモルを加え重合を開始した。エチレンガスを100リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75°Cで6分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80°Cで12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー2.0gが得られた。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

【図1】



(19) Japan Patent Office (JP)

(11) Laid Open Patent Application No.

**Hei 11-80224**  
(80,224/1999)

(43) Laid Open Date: 26 March 1999

## (12) Kokai [Laid Open] Patent Gazette (A)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

Identification  
symbols

F I

C 08 F 4/605  
10/00

C 08 F 4/605  
10/00

number of claims: 12

O L [filed online]

examination request: not yet requested

(the [Japanese] document totals 25 pages)

(21) **Application Number:**

Hei 10-196294 (196,294/1998)

(71) **Patent Applicant:** 000005887

Mitsui Kagaku Kabushiki Kaisha  
(Mitsui Chemical, Inc.)  
2-5, Kasumigaseki 3-chome  
Chiyoda-ku, Tokyo

(22) **Filing Date:** 10 July 1998

(72) **Inventor:** [The surname is given  
second — Translator]

(31) **Priority Application No.:**

Hei 9-185555 (185,555/1997)

Yasushi DOI  
Mitsui Chemical, Inc.  
1-2, Waki 6-chome, Waki-cho  
Kuga-gun, Yamaguchi Prefecture

(32) **Priority Date:** 10 July 1997

(74) **Agent:** Shunichiro SUZUKI, Patent Attorney

(33) **Country of Priority:** Japan (JP)

(54) **Title of the Invention:** Olefin polymerization catalyst components, olefin polymerization catalysts, and methods for olefin polymerization

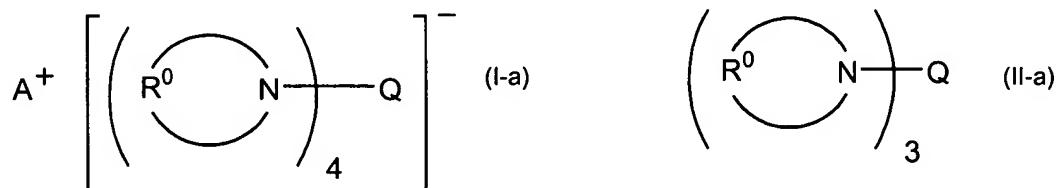
(57) Abstract

[Problem]

To provide novel olefin polymerization catalyst components, olefin polymerization catalysts that contain said catalyst components, and olefin polymerization methods that use said catalysts.

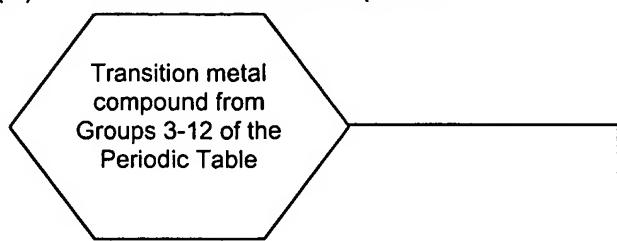
[Solution]

Olefin polymerization catalyst component comprising an ionic compound with formula (I-a) or a compound with formula (II-a)

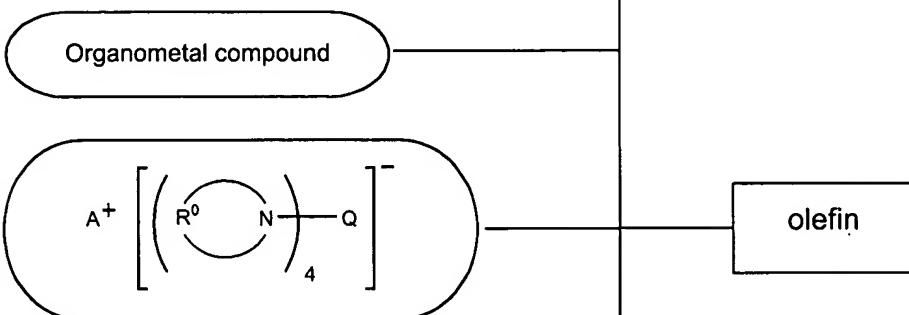


wherein  $A^+$  represents a carbonium cation, ammonium cation, etc.;  $R^0$  represents a divalent organic group; and Q is an atom selected from Group 13 of the Periodic Table.

(A) Transition metal component



(B) Organometal component

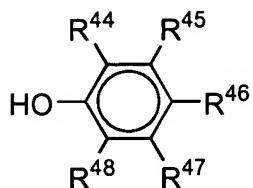


$A^+$  : carbonium cation, etc.

$Q$  : Group 13 atom

$R^0$  : divalent organic group

(C) Third component

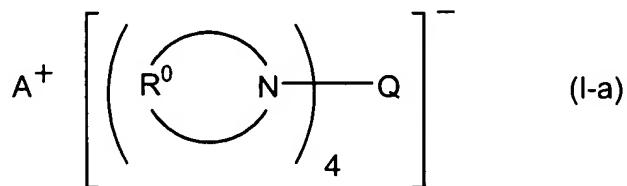


$R^{44}-R^{48}$ : alkyl, hydrogen

Carrier

## Claims

**[Claim 1]** Olefin polymerization catalyst component that characteristically comprises an ionic compound represented by general formula (I-a)

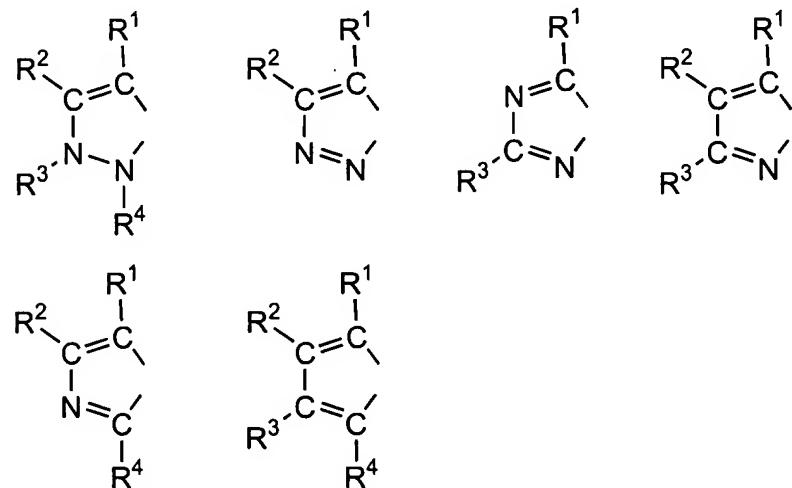


wherein  $A^+$  represents a cation, Q represents an atom selected from Group 13 of the Periodic Table, and  $R^0$  represents a divalent organic group.

**[Claim 2]** The olefin polymerization catalyst component described in claim 1, wherein  $A^+$  in general formula (I-a) is a cation selected from carbonium cations, oxonium cations, ammonium cations, phosphonium cations, the cycloheptyltrietyl cation, and transition metal-containing ferrocenium cations.

**[Claim 3]** The olefin polymerization catalyst component described in claim 1 or 2, wherein  $R^0$  in general formula (I-a) is a group selected from the following set a

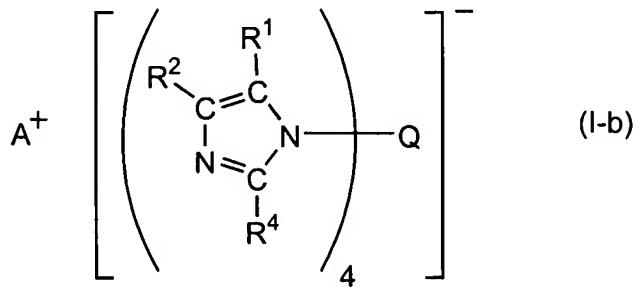
set a



wherein  $R^1$  to  $R^4$  are independently selected from the hydrogen atom, halogen atoms, C<sub>1-20</sub> hydrocarbyl, C<sub>1-20</sub> halogenated hydrocarbyl, oxygen-containing hydrocarbyl, and silicon-containing groups, wherein two adjacent groups among the groups represented by  $R^1$  to  $R^4$

may be bonded to each other to form, together with the carbon atoms to which they are bonded, a ring containing from 4 to 16 carbons.

**[Claim 4]** The olefin polymerization catalyst component described in claim 3, wherein the ionic compound shown by general formula (I-a) is a compound shown by the following general formula (I-b)



wherein  $A^+$  has the same meaning as for general formula (I-a); Q is an atom selected from Group 13 of the Periodic Table;  $R^1$  and  $R^4$  are independently selected from the hydrogen atom, halogen atoms, C<sub>1-20</sub> hydrocarbyl, C<sub>1-20</sub> halogenated hydrocarbyl, oxygen-containing hydrocarbyl, and silicon-containing groups, wherein these groups may be bonded to each other to form, together with the carbon atoms to which they are bonded, a ring containing from 4 to 16 carbons; and  $R^2$  is a group containing an aromatic ring.

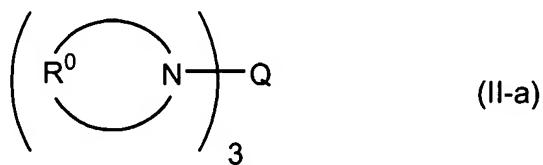
**[Claim 5]** Olefin polymerization catalyst that is characteristically formed from

- (A) a transition metal compound from Groups 3-12 of the Periodic Table and
- (B) an ionic compound as described in any of claims 1 to 4.

**[Claim 6]** Olefin polymerization catalyst that is characteristically formed from

- (A) a transition metal compound from Groups 3-12 of the Periodic Table,
- (B) an ionic compound as described in any of claims 1 to 4, and
- (C) an organometal compound.

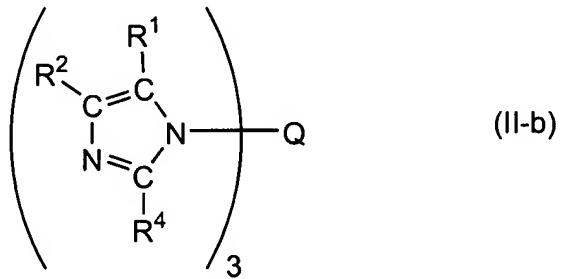
**[Claim 7]** Olefin polymerization catalyst component that characteristically comprises a compound represented by general formula (II-a)



wherein Q is an atom selected from Group 13 of the Periodic Table and R<sup>0</sup> represents a divalent organic group.

**[Claim 8]** The olefin polymerization catalyst component described in claim 7, wherein R<sup>0</sup> in general formula (II-a) is a group selected from the set a described in claim 3.

**[Claim 9]** The olefin polymerization catalyst component described in claim 8, wherein the compound shown by general formula (II-a) is a compound shown by the following general formula (II-b)



wherein Q is an atom selected from Group 13 of the Periodic Table; R<sup>1</sup> and R<sup>4</sup> are independently selected from the hydrogen atom, halogen atoms, C<sub>1-20</sub> hydrocarbyl, C<sub>1-20</sub> halogenated hydrocarbyl, oxygen-containing hydrocarbyl, and silicon-containing groups, wherein these groups may be bonded to each other to form, together with the carbon atoms to which they are bonded, a ring containing from 4 to 16 carbons; and R<sup>2</sup> is a group containing an aromatic ring.

**[Claim 10]** Olefin polymerization catalyst that is characteristically formed from

- (A) a transition metal compound from Groups 3-12 of the Periodic Table and
- (B') a compound as described in any of claims 7 to 9.

**[Claim 11]** Olefin polymerization catalyst that is characteristically formed from

- (A) a transition metal compound from Groups 3-12 of the Periodic Table,
- (B') a compound as described in any of claims 7 to 9, and

(C) an organometal compound.

**[Claim 12]** Method for olefin polymerization, characterized by

polymerizing or copolymerizing olefin in the presence of an olefin polymerization catalyst as described in any of claims 5 and 6 and claims 10 and 11.

### **Detailed Description of the Invention**

[0001]

#### **Technical Field of the Invention**

This invention relates to olefin polymerization catalyst components, olefin polymerization catalysts that contain said catalyst components, and methods of olefin polymerization that use said catalysts.

[0002]

#### **Technical Background of the Invention**

The catalysts heretofore known for the production of such olefin polymers as ethylene polymers, propylene polymers, and ethylene-propylene copolymers include titanium-type catalysts comprising a titanium compound and an organoaluminum compound and vanadium-type catalysts comprising a vanadium compound and an organoaluminum compound.

[0003]

In addition, single-site catalysts, such as metallocene-type catalysts and including geometrically constrained catalysts, are known as catalysts that can produce olefin polymers at high polymerization activities. It is generally known that high activities are exhibited when these catalysts are used in combination with an organoaluminumoxy compound (e.g., aluminoxane) or a boron-containing compound (e.g., triphenylcarbenium tetrakis(pentafluorophenyl)borate).

[0004]

Given these circumstances, the appearance is desired of novel co-catalyst components that enable the manifestation of catalytic properties upon co-use with, e.g., metallocene compounds.

[0005]

**Object of the Invention**

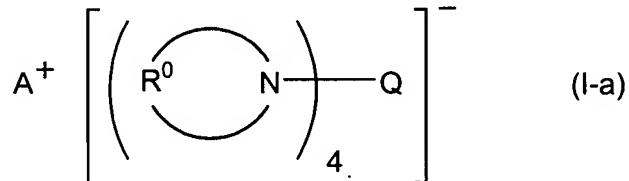
The object of this invention is to provide novel olefin polymerization catalyst components, olefin polymerization catalysts that contain said catalyst components, and methods of olefin polymerization that use said catalysts.

[0006]

**Summary of the Invention**

An olefin polymerization catalyst component according to this invention characteristically comprises an ionic compound represented by general formula (I-a)

[0007]



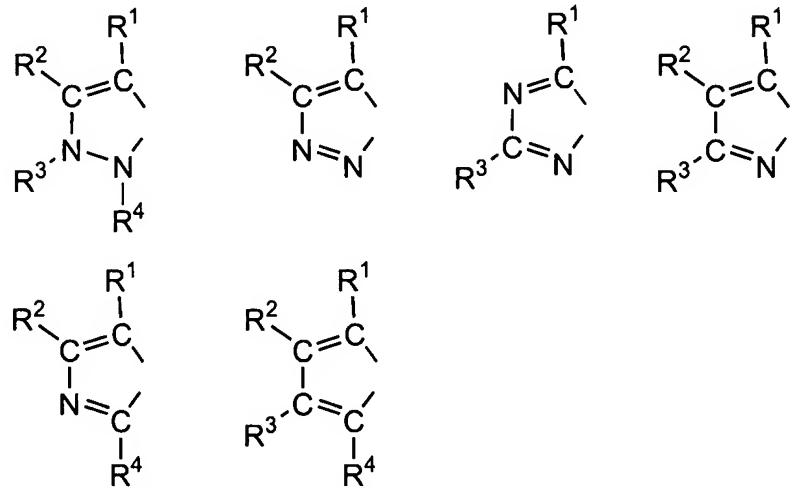
[0008]

wherein  $A^+$  represents a cation, Q represents an atom selected from Group 13 of the Periodic Table, and  $R^0$  represents a divalent organic group.

$A^+$  in general formula (I-a) is, for example, a carbonium cation, oxonium cation, ammonium cation, phosphonium cation, the cycloheptyltrietyl cation, or a transition metal-containing ferrocenium cation. The divalent organic group represented by  $R^0$  is, for example, a group as shown in the following set a.

[0009]

set a

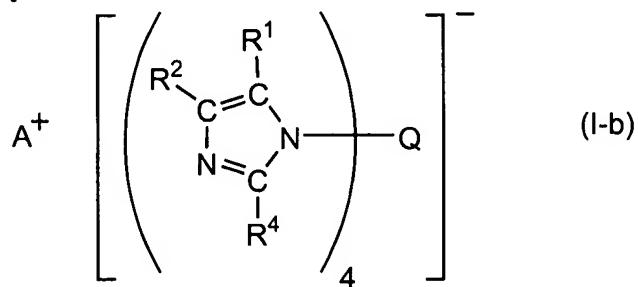


[0010]

$R^1$  to  $R^4$  in the preceding formulas are independently selected from the hydrogen atom, halogen atoms, C<sub>1-20</sub> hydrocarbyl, C<sub>1-20</sub> halogenated hydrocarbyl, oxygen-containing hydrocarbyl, and silicon-containing groups, wherein two adjacent groups among the groups represented by  $R^1$  to  $R^4$  may be bonded to each other to form, together with the carbon atoms to which they are bonded, a ring containing from 4 to 16 carbons.

The ionic compound with general formula (I-a) of this nature is preferably a compound with the following general formula (I-b).

[0011]



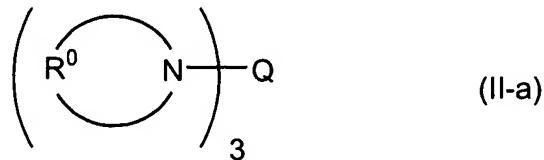
[0012]

$A^+$  in this formula has the same meaning as for general formula (I-a) above; Q is an atom selected from Group 13 of the Periodic Table;  $R^1$  and  $R^4$  are independently selected from the hydrogen atom, halogen atoms, C<sub>1-20</sub> hydrocarbyl, C<sub>1-20</sub> halogenated hydrocarbyl, oxygen-

containing hydrocarbyl, and silicon-containing groups, wherein these groups may be bonded to each other to form, together with the carbon atoms to which they are bonded, a ring containing from 4 to 16 carbons; and R<sup>2</sup> is a group containing an aromatic ring.

An olefin polymerization catalyst component according to another embodiment of the present invention characteristically comprises a compound represented by general formula (II-a) (hereinafter referred to in some cases as the Group 13 compound).

[0013]



[0014]

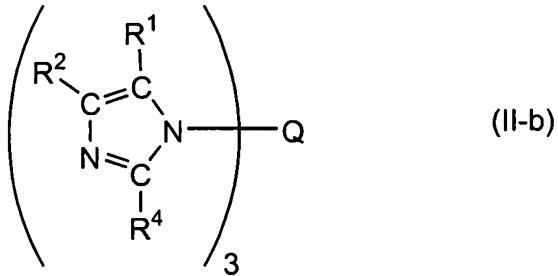
Q in the preceding formula is an atom selected from Group 13 of the Periodic Table and R<sup>0</sup> represents a divalent organic group.

The divalent organic group represented by R<sup>0</sup> in general formula (II-a) is, for example, a group as shown in the aforementioned set a.

[0015]

The compound shown by general formula (II-a) is preferably a compound shown by the following general formula (II-b).

[0016]



[0017]

Q in this formula is an atom selected from Group 13 of the Periodic Table; R<sup>1</sup> and R<sup>4</sup> are independently selected from the hydrogen atom, halogen atoms, C<sub>1-20</sub> hydrocarbyl, C<sub>1-20</sub>

halogenated hydrocarbyl, oxygen-containing hydrocarbyl, and silicon-containing groups, wherein these groups may be bonded to each other to form, together with the carbon atoms to which they are bonded, a ring containing from 4 to 16 carbons; and R<sup>2</sup> is a group containing an aromatic ring.

Olefin polymerization catalyst according to the present invention is characteristically formed from (A) a transition metal compound from Groups 3-12 of the Periodic Table, (B) an ionic compound as shown by general formula (I-a) or (B') a compound as shown by general formula (II-a), and optionally (C) an organometal compound.

[0018]

The olefin polymerization method according to the present invention is characterized by polymerizing or copolymerizing olefin in the presence of olefin polymerization catalyst as described hereinabove.

[0019]

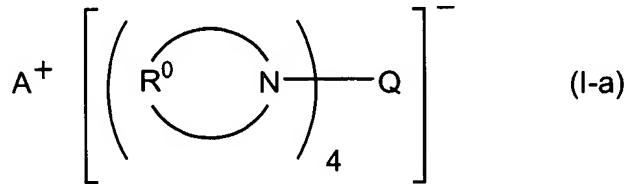
#### Specific Description of the Invention

The olefin polymerization catalyst components according to this invention, the olefin polymerization catalysts according to this invention, and the olefin polymerization methods according to this invention are specifically described below.

[0020]

Olefin polymerization catalyst components according to this invention comprise ionic compounds with the following general formula (I-a).

[0021]



[0022]

A<sup>+</sup> in the preceding formula is a cation and specifically represents, for example, a carbonium cation, oxonium cation, ammonium cation, phosphonium cation, the cycloheptyltrietyl cation,

or a transition metal-containing ferrocenium cation.

[0023]

The carbonium cation can be specifically exemplified by trisubstituted carbonium cations such as the triphenylcarbonium cation, the tri(methylphenyl)carbonium cation, and the tri(dimethylphenyl)carbonium cation.

[0024]

The aforementioned ammonium cation can be specifically exemplified by trialkylammonium cations such as the trimethylammonium cation, triethylammonium cation, tripropylammonium cation, tributylammonium cation, and tri(n-butyl)ammonium cation; N,N-dialkylanilinium cations such as the N,N-diethylanilinium cation and N,N-2,4,6-pentamethylanilinium cation; and dialkylammonium cations such as the di(isopropyl)ammonium cation and dicyclohexylammonium cation.

[0025]

The aforementioned phosphonium cation can be specifically exemplified by triarylphosphonium cations such as the triphenylphosphonium cation, tri(methylphenyl)phosphonium cation, and tri(dimethylphenyl)phosphonium cation.

[0026]

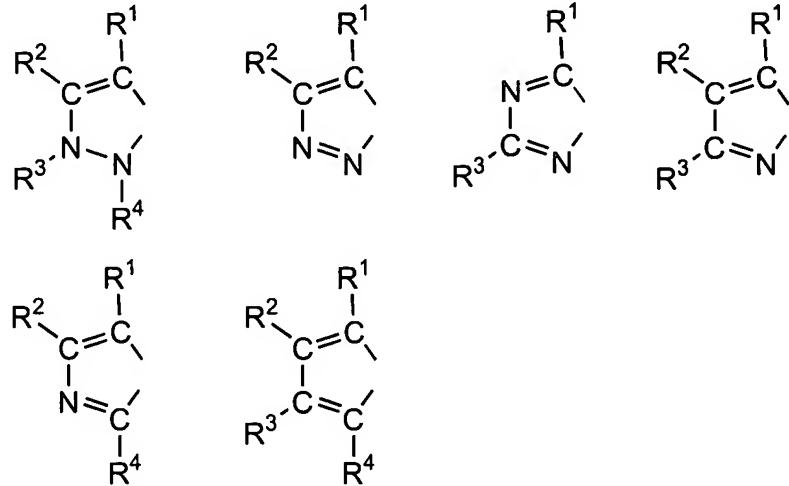
Q is an atom selected from Group 13 of the Periodic Table and is preferably boron or aluminum. R<sup>0</sup> represents divalent organic groups, for example, divalent organic groups in which the main chain is formed of carbon and/or nitrogen atoms and particularly divalent organic groups whose main chain contains at least 2 carbon atoms and may contain nitrogen.

[0027]

R<sup>0</sup> is specifically exemplified by the groups shown in the following set a.

[0028]

set a



[0029]

R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> in these formulas are independently selected from the hydrogen atom, halogen atoms, C<sub>1-20</sub> hydrocarbyl, C<sub>1-20</sub> halogenated hydrocarbyl, oxygen-containing hydrocarbyl, and silicon-containing groups.

[0030]

The halogen atoms are exemplified by the fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, and iodine atom. The C<sub>1-20</sub> hydrocarbyl is exemplified by alkyl such as methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, octyl, nonyl, dodecyl, and eicosyl; cycloalkyl such as cyclopentyl, cyclohexyl, norbornyl, and adamantyl; and alkenyl such as vinyl, propenyl, and cyclohexenyl. Aromatic ring-containing groups encompassed by the hydrocarbyl can be exemplified by C<sub>6-20</sub> groups, e.g., arylalkyl groups such as benzyl, phenylethyl, and phenylpropyl; aryl groups such as phenyl, tolyl, dimethylphenyl, trimethylphenyl, ethylphenyl, propylphenyl, biphenylyl, naphthyl, methylnaphthyl, anthryl, and phenanthryl; and substituted aryl groups such as pentafluorobiphenyl and nonafluorophenyl [sic].

[0031]

The C<sub>1-20</sub> halogenated hydrocarbyl can be exemplified by those groups afforded by the substitution of halogen into the hydrocarbyl given above. The oxygen-containing hydrocarbyl can be exemplified by alkoxy and alkoxyalkyl, wherein the alkoxy can be specifically exemplified by methoxy, ethoxy, n-propoxy, i-propoxy, n-butoxy, and tert-butoxy and the alkoxyalkyl can be specifically exemplified by methoxymethyl and methoxyethyl.

[0032]

The silicon-containing groups can be exemplified by monohydrocarbyl-substituted silyl such as methylsilyl and phenylsilyl; dihydrocarbyl-substituted silyl such as dimethylsilyl and diphenylsilyl; trihydrocarbyl-substituted silyl such as trimethylsilyl, triethylsilyl, tripropylsilyl, tricyclohexylsilyl, triphenylsilyl, dimethylphenylsilyl, methyldiphenylsilyl, tritolylsilyl, and trinaphthylsilyl; the silyl ethers of hydrocarbyl-substituted silyl, such as trimethylsilyl ether; silicon-substituted alkyl such as trimethylsilylmethyl; and silicon-substituted aryl such as trimethylsilylphenyl.

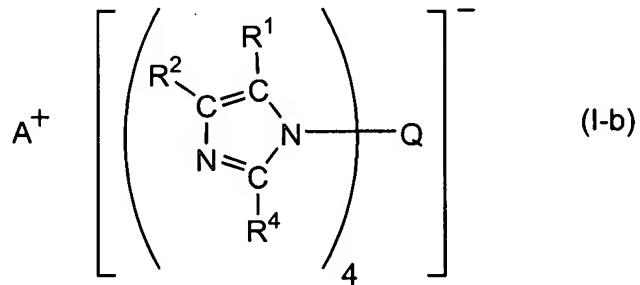
[0033]

Two adjacent groups among the groups represented by R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> may be bonded to each other to form, together with the carbon atoms to which they are bonded, a ring containing from 4 to 16 carbons. Embodiments in which adjacent groups form a ring can be exemplified by groups having a naphthyl, indenyl, or fluorenyl skeleton.

[0034]

Compounds with general formula (I-b), infra, are preferred for ionic compounds with general formula (I-a).

[0035]



[0036]

A<sup>+</sup> and Q in the preceding formula are defined as for general formula (I-a), while R<sup>1</sup> and R<sup>4</sup> are independently selected from the hydrogen atom, halogen atoms, C<sub>1-20</sub> hydrocarbyl, C<sub>1-20</sub> halogenated hydrocarbyl, oxygen-containing hydrocarbyl, and silicon-containing groups and can be specifically exemplified by the same atoms and groups already provided above.

[0037]

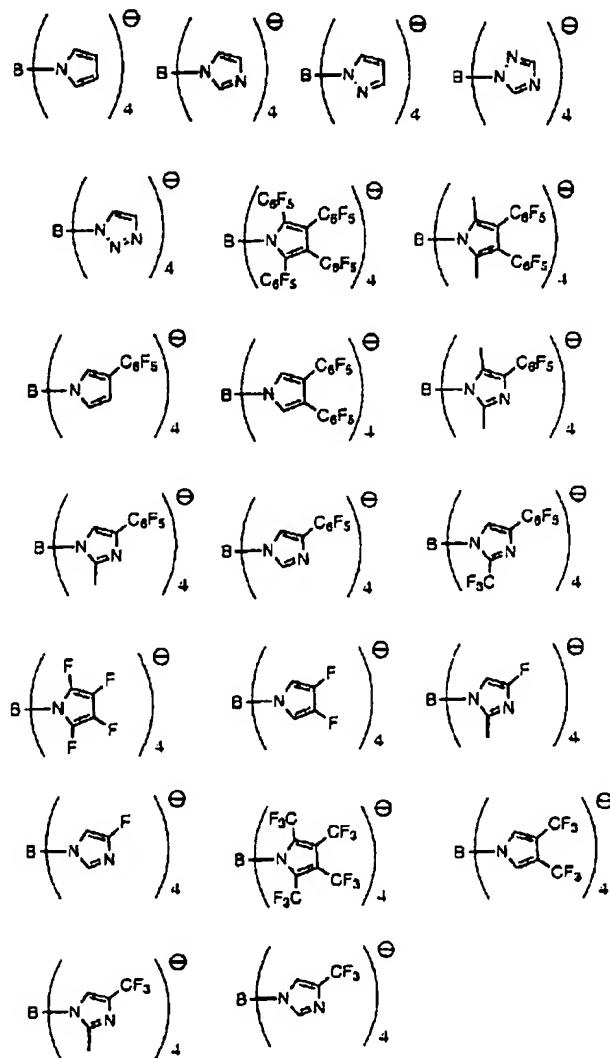
In addition, R<sup>1</sup> and R<sup>4</sup> may be bonded to each other to form, together with the carbon atoms to

which they are bonded, a ring containing from 4 to 16 carbons. Groups having a naphthyl, indenyl, or fluorenyl skeleton are examples of the embodiment in which a ring is formed.

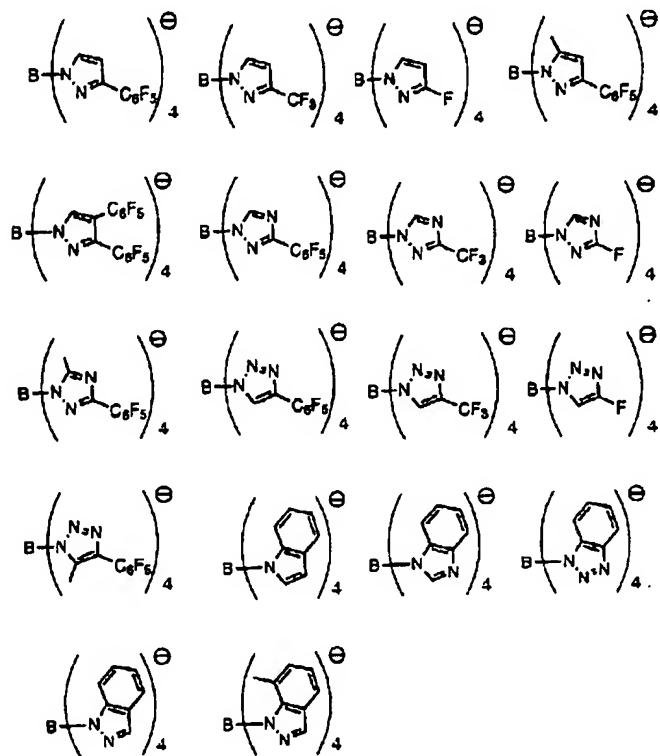
[0038]

$R^2$  represents an aromatic ring-containing group and is specifically exemplified by the C<sub>6</sub>-20 groups already provided hereinabove. The anions provided below are examples of the anion moiety of the ionic compound with general formula (I-a).

[0039]



[0040]



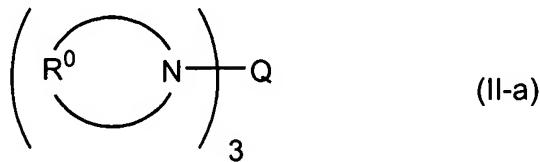
[0041]

The preceding are examples of boron compound anions, but other examples are those anions afforded by replacing the boron in the preceding anions with aluminum. The ionic compound as described hereinabove can be used as an olefin polymerization catalyst component and exhibits olefin polymerization activity when combined with a transition metal compound, *vide infra*. Among the ionic compounds under consideration, compounds with general formula (I-b) are preferred for the high olefin polymerization activity they afford when used in combination with the transition metal compound.

[0042]

Compounds (Group 13 compounds) with general formula (II-a) are another embodiment of olefin polymerization catalyst components according to the present invention.

[0043]



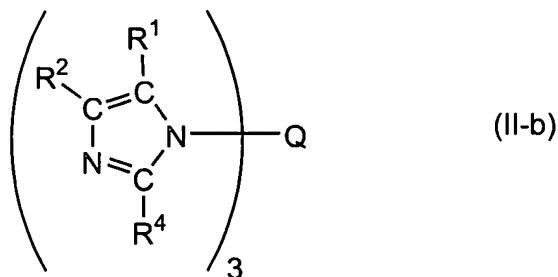
[0044]

Q in this formula is an atom selected from Group 13 of the Periodic Table and is preferably boron or aluminum.  $R^0$  represents divalent organic groups, for example, divalent organic groups in which the main chain is formed of carbon and/or nitrogen atoms and particularly divalent organic groups whose main chain contains at least 2 carbon atoms and may contain nitrogen.  $R^0$  is specifically exemplified by the groups shown in set a, supra.

[0045]

Compounds represented by general formula (II-b) are preferred for compounds with general formula (II-a).

[0046]



[0047]

Q in the preceding formula is defined as for general formula (II-a), while  $R^1$  and  $R^4$  are independently selected from the hydrogen atom, halogen atoms, C<sub>1-20</sub> hydrocarbyl, C<sub>1-20</sub> halogenated hydrocarbyl, oxygen-containing hydrocarbyl, and silicon-containing groups and can be specifically exemplified by the same atoms and groups already provided above.

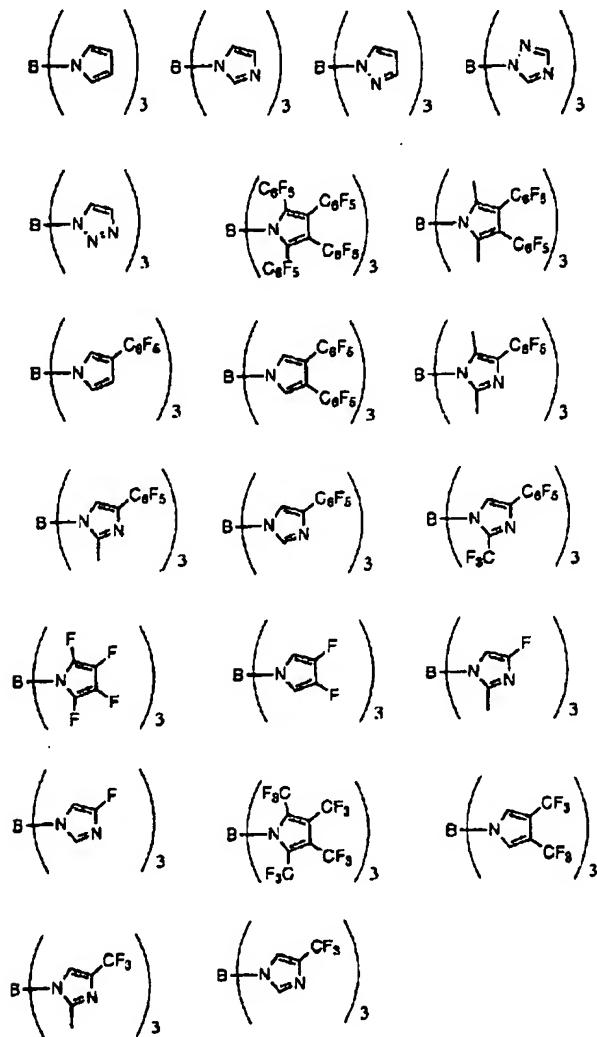
[0048]

In addition,  $R^1$  and  $R^4$  may be bonded to each other to form, together with the carbon atoms to which they are bonded, a ring containing from 4 to 16 carbons. Groups having a naphthyl, indenyl, or fluorenyl skeleton are examples of the embodiment in which a ring is formed.

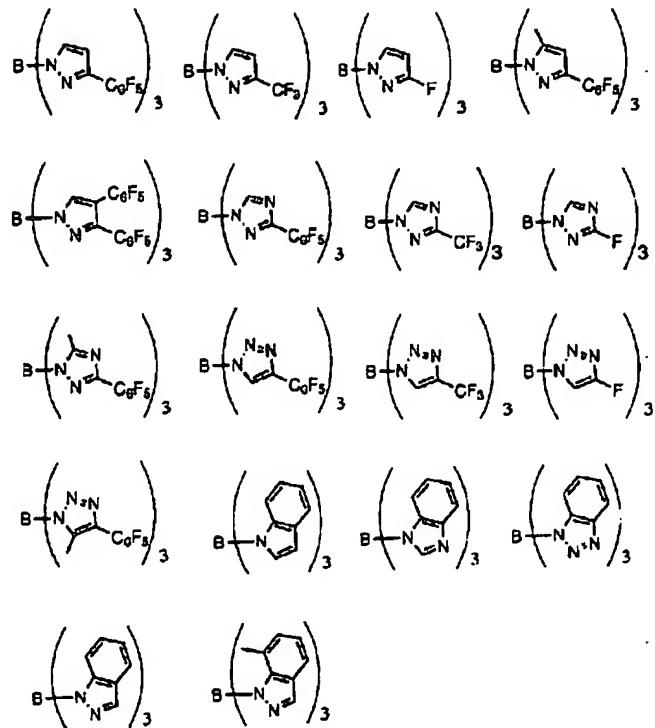
[0049]

R<sup>2</sup> represents aromatic ring-containing groups and is specifically exemplified by the same groups as already provided above. The following compounds are examples of this Group 13 compound with general formula (II-a).

[0050]



[0051]



[0052]

The preceding are examples of boron compounds, but other examples are those compounds afforded by replacing the boron in the preceding compounds with aluminum. The Group 13 compound as described hereinabove can be used as an olefin polymerization catalyst component and exhibits olefin polymerization activity when combined with a transition metal compound, *vide infra*. Among the Group 13 compounds under consideration, compounds with general formula (II-b) are preferred for the high olefin polymerization activity they afford when used in combination with the transition metal compound.

[0053]

Olefin polymerization catalysts that use a hereinabove-described ionic compound or Group 13 compound as a catalyst component are described below, as are olefin polymerization methods that use said catalysts. Olefin polymerization catalyst according to the present invention is characteristically formed from (A) a transition metal compound from Groups 3-12 of the Periodic Table, (B) an ionic compound as shown by general formula (I-a) or (B') a Group 13 compound as shown by general formula (II-a), and optionally (C) an organometal compound.

[0054]

Each component forming the inventive olefin polymerization catalyst will first be described in specific detail.

**(A) The transition metal compound from Groups 3-12 of the Periodic Table**

This transition metal compound (A) can be exemplified by compounds with the following general formulas (III-1) and (IV).

[0055]



$M^1$  in the preceding formula represents a transition metal atom from Group 4 of the Periodic Table and  $L^1$  represents the ligands coordinated to the transition metal atom  $M^1$ , wherein at least one ligand  $L^1$  is ligand having a cyclopentadienyl skeleton (hereinafter referred to as Cpd skeleton ligand). The  $L^1$  other than Cpd skeleton ligand is C<sub>1-20</sub> hydrocarbyl, C<sub>1-20</sub> halogenated hydrocarbyl, an oxygen-containing group, a sulfur-containing group, a silicon-containing group, a halogen atom, or the hydrogen atom.  $x$  is the atomic valence of the transition metal atom  $M^1$ .



$M^3$  in the preceding formula represents a transition metal atom from Groups 3-12 of the Periodic Table, while  $L^3$  represents anionic or neutral ligands — other than Cpd skeleton ligand — coordinated to the transition metal atom  $M^3$ . The ligand  $L^3$  is bonded in a form with a neutral or anionic charge state to the transition metal atom  $M^3$  through, for example, an atom such as B, C, N, O, P, S, or halogen.  $x$  is the atomic valence of the transition metal atom  $M^3$ .

$M^1$  in general formula (III-1), which represents a transition metal atom from Group 4 of the Periodic Table, can be specifically exemplified by zirconium, titanium, and hafnium wherein zirconium is preferred.

[0056]

$x$  denotes the atomic valence of the transition metal atom  $M^1$  and represents the number of ligands  $L^1$  that are coordinated to the transition metal atom  $M^1$ .  $L^1$  represents the ligands coordinated to the transition metal atom  $M^1$ , wherein at least one ligand  $L^1$  is Cpd skeleton

ligand. The L<sup>1</sup> other than Cpd skeleton ligand may be C<sub>1-20</sub> hydrocarbyl, C<sub>1-20</sub> halogenated hydrocarbyl, an oxygen-containing group, a sulfur-containing group, a silicon-containing group, a halogen atom, or the hydrogen atom.

[0057]

The Cpd skeleton ligand can be exemplified by the cyclopentadienyl group; alkyl-substituted cyclopentadienyl groups such as methylcyclopentadienyl, dimethylcyclopentadienyl, trimethylcyclopentadienyl, tetramethylcyclopentadienyl, pentamethylcyclopentadienyl, ethylcyclopentadienyl, methylethylcyclopentadienyl, propylcyclopentadienyl, methylpropylcyclopentadienyl, butylcyclopentadienyl, methylbutylcyclopentadienyl, and hexylcyclopentadienyl; and by the indenyl group, 4,5,6,7-tetrahydroindenyl group, and fluorenyl group. These groups may be substituted, for example, by C<sub>1-20</sub> (halogenated) hydrocarbyl, oxygen-containing groups, sulfur-containing groups, silicon-containing groups, and halogen atoms.

[0058]

When a compound with general formula (III-1) contains two or more Cpd skeleton ligands, two of these Cpd skeleton ligands may be connected to each other through a divalent bridging group such as, for example, an optionally substituted alkylene group or an optionally substituted silylene group. Transition metal compounds with general formula (III-3), infra, are examples of such transition metal compounds in which two Cpd skeleton ligands are connected to each other through a divalent bridging group.

[0059]

The ligands L<sup>1</sup> other than Cpd skeleton ligands are specifically exemplified as follows. The C<sub>1-20</sub> hydrocarbyl can be, for example, alkyl, cycloalkyl, alkenyl, arylalkyl, or aryl. More specifically, the alkyl can be exemplified by methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, octyl, nonyl, dodecyl, and eicosyl; the cycloalkyl can be exemplified by cyclopentyl, cyclohexyl, norbornyl, and adamantyl; the alkenyl can be exemplified by vinyl, propenyl, and cyclohexenyl; the arylalkyl can be exemplified by benzyl, phenylethyl, and phenylpropyl; and the aryl can be exemplified by phenyl, tolyl, dimethylphenyl, trimethylphenyl, ethylphenyl, propylphenyl, biphenylyl, naphthyl, methylnaphthyl, anthryl, and phenanthryl.

[0060]

The C<sub>1-20</sub> halogenated hydrocarbyl can be exemplified by groups afforded by the substitution of halogen into the aforementioned C<sub>1-20</sub> hydrocarbyl. The oxygen-containing groups can be exemplified by the hydroxyl group; alkoxy groups such as methoxy, ethoxy, propoxy, and

butoxy; aryloxy groups such as phenoxy, methylphenoxy, dimethylphenoxy, and naphthoxy; and arylalkoxy groups such as phenylmethoxy and phenylethoxy.

[0061]

The sulfur-containing groups can be exemplified by substituents afforded by substituting sulfur for the oxygen in the aforementioned oxygen-containing groups, and also by sulfonates such as methylsulfonate, trifluoromethanesulfonate, phenylsulfonate, benzylsulfonate, p-toluene-sulfonate, trimethylbenzenesulfonate, triisobutylbenzenesulfonate, p-chlorobenzenesulfonate, and pentafluorobenzenesulfonate; and sulfinates such as methylsulfinate, phenylsulfinate, benzenesulfinate, p-toluenesulfinate, trimethylbenzenesulfinate, and pentafluorobenzene-sulfinate.

[0062]

The silicon-containing groups can be exemplified by monohydrocarbyl-substituted silyl such as methylsilyl and phenylsilyl; dihydrocarbyl-substituted silyl such as dimethylsilyl and diphenylsilyl; trihydrocarbyl-substituted silyl such as trimethylsilyl, triethylsilyl, tripropylsilyl, tricyclohexylsilyl, triphenylsilyl, dimethylphenylsilyl, methyldiphenylsilyl, tritolylsilyl, and trinaphthylsilyl; the silyl ethers of hydrocarbyl-substituted silyl, such as trimethylsilyl ether; silicon-substituted alkyl such as trimethylsilylmethyl; and silicon-substituted aryl such as trimethylsilylphenyl.

[0063]

The halogen atom can be exemplified by the fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, and iodine atom. When, for example, the transition metal has an atomic valence of 4, the transition metal compound under consideration can be more specifically represented by the following general formula (III-2).

[0064]



$M^1$  in the preceding formula represents, as above, a transition metal atom selected from Group 4 of the Periodic Table and is preferably the zirconium atom.

[0065]

$R^{11}$  represents a group (ligand) having the cyclopentadienyl skeleton (hereafter referred to as a cyclopentadienyl skeleton group (ligand)), while  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ , and  $R^{14}$  are independently

selected from cyclopentadienyl skeleton groups (ligands), C<sub>1-20</sub> (halogenated) hydrocarbyl, oxygen-containing groups, sulfur-containing groups, silicon-containing groups, halogen atoms, and the hydrogen atom.

[0066]

A compound in which at least one of R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, and R<sup>14</sup> is a cyclopentadienyl skeleton group (ligand), for example, a compound in which R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> are cyclopentadienyl skeleton groups (ligands), is preferably used in this invention for the transition metal compound (III-2). In addition, when R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> are cyclopentadienyl skeleton groups (ligands), R<sup>13</sup> and R<sup>14</sup> are preferably a Cpd skeleton group, alkyl, cycloalkyl, alkenyl, arylalkyl, aryl, alkoxy, aryloxy, trialkylsilyl, a sulfonate group, halogen, or the hydrogen atom.

[0067]

Transition metal compounds (III-1) in which M<sup>1</sup> = zirconium can be exemplified by the following specific compounds:

bis(cyclopentadienyl)zirconium monochloride monohydride,  
bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(cyclopentadienyl)zirconium dibromide,  
bis(cyclopentadienyl)methylzirconium monochloride,  
bis(cyclopentadienyl)zirconium phenoxymonochloride,  
bis(methylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(ethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(propylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(hexylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(octylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(indenyl)zirconium dichloride,  
bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirconium dichloride,  
bis(indenyl)zirconium dibromide,  
bis(cyclopentadienyl)dimethylzirconium,  
bis(cyclopentadienyl)zirconium methoxychloride,  
bis(cyclopentadienyl)zirconium ethoxychloride,  
bis(fluorenyl)zirconium dichloride,  
bis(cyclopentadienyl)zirconium bis(methanesulfonate),  
bis(cyclopentadienyl)zirconium bis(p-toluenesulfonate),  
bis(cyclopentadienyl)zirconium bis(trifluoromethanesulfonate),

bis(methylcyclopentadienyl)zirconium bis(trifluoromethanesulfonate),  
bis(ethylcyclopentadienyl)zirconium bis(trifluoromethanesulfonate),  
bis(propylcyclopentadienyl)zirconium bis(trifluoromethanesulfonate),  
bis(butylcyclopentadienyl)zirconium bis(trifluoromethanesulfonate),  
bis(hexylcyclopentadienyl)zirconium bis(trifluoromethanesulfonate),  
bis(dimethylcyclopentadienyl)zirconium bis(trifluoromethanesulfonate),  
bis(methylethylcyclopentadienyl)zirconium bis(trifluoromethanesulfonate),  
bis(methylpropylcyclopentadienyl)zirconium bis(trifluoromethanesulfonate),  
bis(methylbutylcyclopentadienyl)zirconium bis(trifluoromethanesulfonate),  
bis(dimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(methylpropylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(methylbutylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(methylhexylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(ethylbutylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(trimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(tetramethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(methylbenzylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(ethylhexylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(methylcyclohexylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(cyclopentadienyl)ethylzirconium monochloride,  
bis(cyclopentadienyl)cyclohexylzirconium monochloride,  
bis(cyclopentadienyl)phenylzirconium monochloride,  
bis(cyclopentadienyl)benzylzirconium monochloride,  
bis(cyclopentadienyl)methylzirconium monohydride,  
bis(cyclopentadienyl)diphenylzirconium,  
bis(cyclopentadienyl)dibenzylzirconium,  
bis(indenyl)zirconium bis(p-toluenesulfonate),  
bis(dimethylcyclopentadienyl)zirconium ethoxychloride,  
bis(methylethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(propylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
bis(methylbutylcyclopentadienyl)zirconium bis(methanesulfonate), and  
bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirconium dichloride.

[0068]

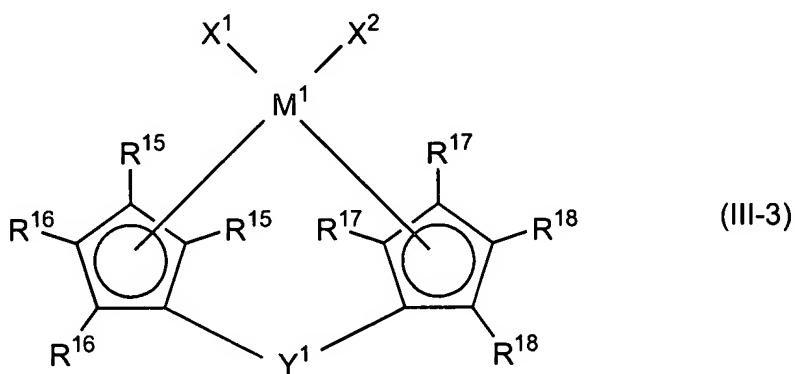
In the preceding examples, the substitution pattern for the disubstituted cyclopentadienyl ring

includes the 1,2- and 1,3-substitution patterns, while the trisubstitution pattern includes the 1,2,3- and 1,2,4-substitution patterns. In addition, alkyl groups such as propyl and butyl include the n-, i-, sec-, and tert-isomers.

[0069]

Other examples include the compounds afforded by replacing the zirconium in the preceding zirconium compounds with titanium or hafnium. Compounds with formula (III-3) can be provided as examples of the transition metal compounds in which two cyclopentadienyl skeleton ligands are connected to each other through a divalent bridging group.

[0070]



[0071]

M¹ in this formula represents a transition metal atom from Group 4 of the Periodic Table and specifically is zirconium, titanium, or hafnium and is preferably zirconium. The groups R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, and R¹⁸ are each independently selected from C₁ to C₂₀ hydrocarbyl, C₁ to C₂₀ halogenated hydrocarbyl, silicon-containing groups, oxygen-containing groups, sulfur-containing groups, nitrogen-containing groups, phosphorus-containing groups, the hydrogen atom, and halogen atoms. Among these groups R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, and R¹⁸, some of the groups adjacent to each other may be interconnected to form a ring together with the carbon atoms to which said groups are bonded. Each of the groups R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, and R¹⁸ is specified at two locations, and in each case the two groups, for example, R¹⁵ and R¹⁵, may be the same as each other or may differ from one another. Among the groups designated by R, those with the same superscript represent a preferred combination for ring formation through their interconnection.

[0072]

The C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> hydrocarbyl can be specifically exemplified by the same alkyl, cycloalkyl, alkenyl, arylalkyl, and aryl as provided above for L<sup>1</sup> in relation to general formula (III-1).

[0073]

The rings formed by the interconnection of these hydrocarbyl groups can be exemplified by condensed ring groups such as the benzene ring, naphthalene ring, acenaphthene ring, and indene ring and by groups as afforded by replacing hydrogen in these condensed ring groups with an alkyl group such as methyl, ethyl, propyl, and butyl.

[0074]

The C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> halogenated hydrocarbyl can be exemplified by groups as afforded by substituting halogen into the aforementioned C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> hydrocarbyl. The silicon-containing groups can be specifically exemplified by the same monohydrocarbyl-substituted silyl, dihydrocarbyl-substituted silyl, trihydrocarbyl-substituted silyl, silyl ethers of hydrocarbyl-substituted silyl, silicon-substituted alkyl, and silicon-substituted aryl as provided above for L<sup>1</sup> in relation to general formula (III-1).

[0075]

The oxygen-containing groups can be specifically exemplified by the hydroxyl group and the same alkoxy, aryloxy, and arylalkoxy groups as provided above for L<sup>1</sup> in relation to general formula (III-1).

[0076]

The sulfur-containing groups can be exemplified by groups as afforded by replacing the oxygen in the aforementioned oxygen-containing groups with sulfur. The nitrogen-containing groups can be exemplified by the amino group; alkylamino groups such as methylamino, dimethylamino, diethylamino, dipropylamino, dibutylamino, and dicyclohexylamino; and by arylamino and alkylaryl amino groups such as phenylamino, diphenylamino, ditolylamino, dinaphthylamino, and methylphenylamino.

[0077]

The phosphorus-containing groups can be exemplified by phosphino groups such as dimethylphosphino and diphenylphosphino. The halogen atoms can be exemplified by the fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, and iodine atom.

[0078]

C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> hydrocarbyl is preferred among these possibilities, and the following are particularly preferred: C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> hydrocarbyl such as methyl, ethyl, propyl, and butyl; a benzene ring as formed by the interconnection of hydrocarbyl groups; and groups as afforded by substituting alkyl (e.g., methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, tert-butyl) for the hydrogen on the benzene ring generated by the interconnection of hydrocarbyl groups.

[0079]

X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> are each independently selected from C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> hydrocarbyl, C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> halogenated hydrocarbyl, oxygen-containing groups, sulfur-containing groups, silicon-containing groups, the hydrogen atom, and halogen atoms.

[0080]

The C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> hydrocarbyl, C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> halogenated hydrocarbyl, oxygen-containing groups, and halogen atoms can be exemplified by the same groups and atoms provided in relation to the aforementioned R<sup>15</sup>-R<sup>18</sup>.

[0081]

The sulfur-containing groups can be exemplified by the same groups provided in relation to the aforementioned R<sup>15</sup>-R<sup>18</sup> and by sulfonate groups such as methylsulfonate, trifluoromethanesulfonate, phenylsulfonate, benzylsulfonate, p-toluenesulfonate, trimethylbenzenesulfonate, triisobutylbenzenesulfonate, p-chlorobenzenesulfonate, and pentafluorobenzenesulfonate, and by sulfinate groups such as methylsulfinate, phenylsulfinate, benzene-sulfinate, p-toluenesulfinate, trimethylbenzenesulfinate, and pentafluorobenzenesulfinate.

[0082]

The silicon-containing groups can be exemplified by the same silicon-substituted alkyl groups and silicon-substituted aryl groups provided in relation to the aforementioned R<sup>15</sup>-R<sup>18</sup>. Preferred among the preceding are halogen atoms, C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> hydrocarbyl, and sulfonate groups.

[0083]

Y<sup>1</sup> represents C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> divalent hydrocarbyl, C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> divalent halogenated hydrocarbyl, divalent silicon-containing groups, divalent germanium-containing groups, divalent tin-containing groups, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -Ge-, -Sn-, -NR<sup>19</sup>-, -P(R<sup>19</sup>)-, -P(O)(R<sup>19</sup>)-, -BR<sup>19</sup>-, or -AIR<sup>19</sup>- (each R<sup>19</sup> is independently selected from C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub>

hydrocarbyl, C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> halogenated hydrocarbyl, the hydrogen atom, and halogen atoms).

[0084]

The C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> divalent hydrocarbyl is specifically exemplified by alkylene groups such as methylene, dimethylmethylenes, 1,2-ethylene, dimethyl-1,2-ethylene, 1,3-trimethylene, 1,4-tetramethylene, 1,2-cyclohexylene, and 1,4-cyclohexylene, and by arylalkylene groups such as diphenylmethylenes and diphenyl-1,2-ethylene.

[0085]

The C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> divalent halogenated hydrocarbyl can be specifically exemplified by groups as afforded by halogenation of the above-described C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> divalent hydrocarbyl, for example, chloromethylene.

[0086]

The divalent silicon-containing groups can be exemplified by silylene; alkylsilylene, alkylarylsilylene, and arylsilylene groups such as methylsilylene, dimethylsilylene, diethylsilylene, di(n-propyl)silylene, di(i-propyl)silylene, di(cyclohexyl)silylene, methylphenylsilylene, diphenylsilylene, di(p-tolyl)silylene, and di(p-chlorophenyl)silylene; and alkyldisilylene, alkylaryldisilylene, and aryldisilylene groups such as tetramethyl-1,2-disilylene and tetraphenyl-1,2-disilylene.

[0087]

The divalent germanium-containing groups can be exemplified by groups as afforded by replacing the silicon in the above-described divalent silicon-containing groups with germanium. The divalent tin-containing groups can be exemplified by groups as afforded by replacing the silicon in the above-described divalent silicon-containing groups with tin.

[0088]

Particularly preferred among the preceding are substituted silylene groups such as dimethylsilylene, diphenylsilylene, and methylphenylsilylene. In addition, R<sup>19</sup> represents the same C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> hydrocarbyl, C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> halogenated hydrocarbyl, and halogen atoms as provided in relation to the aforementioned R<sup>15</sup>-R<sup>18</sup>.

[0089]

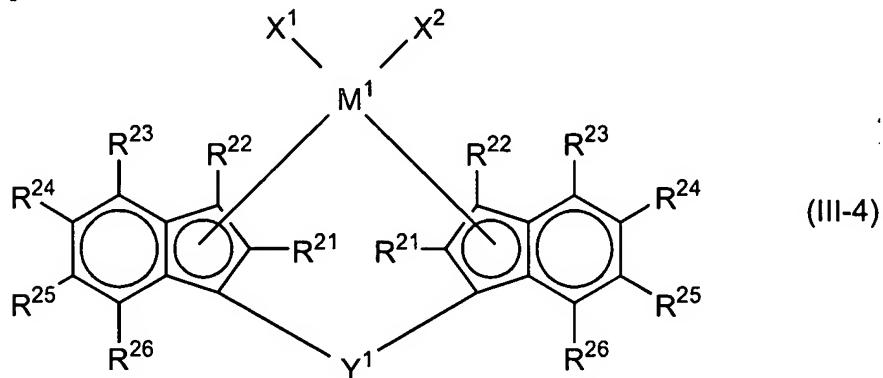
Transition metal compounds (III-3) can be exemplified by the following specific compounds:  
ethylenebis(indenyl)dimethylzirconium,  
ethylenebis(indenyl)zirconium dichloride,

ethylenebis(indenyl)zirconium bis(trifluoromethanesulfonate),  
ethylenebis(indenyl)zirconium bis(methanesulfonate),  
ethylenebis(indenyl)zirconium bis(p-toluenesulfonate),  
ethylenebis(indenyl)zirconium bis(p-chlorobenzenesulfonate),  
ethylenebis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirconium dichloride,  
isopropylidene(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirconium dichloride,  
isopropylidene(cyclopentadienyl)(methylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
dimethylsilylenebis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
dimethylsilylenebis(methylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
dimethylsilylenebis(dimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
dimethylsilylenebis(trimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
dimethylsilylenebis(indenyl)zirconium dichloride,  
dimethylsilylenebis(indenyl)zirconium bis(trifluoromethanesulfonate),  
dimethylsilylenebis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirconium dichloride,  
dimethylsilylene(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirconium dichloride,  
diphenylsilylenebis(indenyl)zirconium dichloride,  
methylphenylsilylenebis(indenyl)zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis(2,4,7-trimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis(2-methyl-4-tert-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,  
isopropylidene(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirconium dichloride,  
dimethylsilylene(3-tert-butylcyclopentadienyl)(indenyl)zirconium dichloride,  
isopropylidene(4-methylcyclopentadienyl)(3-methylindenyl)zirconium dichloride,  
isopropylidene(4-tert-butylcyclopentadienyl)(3-methylindenyl)zirconium dichloride,  
isopropylidene(4-tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butylindenyl)zirconium dichloride,  
dimethylsilylene(4-methylcyclopentadienyl)(3-methylindenyl)zirconium dichloride,  
dimethylsilylene(4-tert-butylcyclopentadienyl)(3-methylindenyl)zirconium dichloride,  
dimethylsilylene(4-tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butylindenyl)zirconium dichloride,  
dimethylsilylene(3-tert-butylcyclopentadienyl)(fluorenyl)zirconium dichloride, and  
isopropylidene(3-tert-butylcyclopentadienyl)(fluorenyl)zirconium dichloride.

[0090]

Other examples include the compounds afforded by replacing the zirconium in the preceding compounds with titanium or hafnium. Transition metal compounds with the following general formulas (III-4) and (III-5) are additional specific examples of transition metal compounds (III-3).

[0091]



[0092]

M<sup>1</sup> in this formula represents a transition metal atom from Group 4 of the Periodic Table and specifically is titanium, zirconium, or hafnium and is preferably zirconium. Each R<sup>21</sup> is independently selected from C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub> hydrocarbyl and can be specifically exemplified by alkyl such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, neopentyl, n-hexyl, and cyclohexyl, and by alkenyl such as vinyl and propenyl.

[0093]

Preferred among the preceding are alkyl in which the carbon atom bonded to the indenyl group is a primary carbon, more preferably C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alkyl and particularly preferably methyl and ethyl.

[0094]

The groups R<sup>22</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, and R<sup>26</sup> are each independently selected from the hydrogen atom, halogen atoms, and the same C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub> hydrocarbyl as described for R<sup>21</sup>. Each R<sup>23</sup> is independently selected from the hydrogen atom and C<sub>6</sub> to C<sub>16</sub> aryl and can be specifically exemplified by phenyl, α-naphthyl, β-naphthyl, anthryl, phenanthryl, pyrenyl, acenaphthyl, phenalenyl, aceanthrylenyl, tetrahydronaphthyl, indanyl, and biphenylyl. Preferred among the preceding are phenyl, naphthyl, anthryl, and phenanthryl.

[0095]

These aryl groups can be substituted by halogen atoms such as fluorine, chlorine, bromine, and iodine; C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> hydrocarbyl, for example, alkyl (e.g., methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, cyclohexyl, octyl, nonyl, dodecyl, eicosyl, norbornyl, and adamantyl), alkenyl (e.g., vinyl, propenyl, and cyclohexenyl), arylalkyl (e.g., benzyl, phenylethyl, and phenylpropyl), and aryl (e.g., phenyl, tolyl, dimethylphenyl, trimethylphenyl, ethylphenyl, propylphenyl, biphenyl, α- and β-naphthyl, methylnaphthyl, anthryl, phenanthryl, benzylphenyl, pyrenyl, acenaphthyl, phenalenyl, aceanthrylenyl, tetrahydronaphthyl, indanyl, and biphenylyl); and organosilyl such as trimethylsilyl, triethylsilyl, and triphenylsilyl.

[0096]

X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> are defined as for X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> in general formula (III-3) and may be the same as each other or may differ from one another. Among the various possibilities, halogen atoms and C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> hydrocarbyl are preferred.

[0097]

Y<sup>1</sup> is defined as for Y<sup>1</sup> in general formula (III-3). Among the various possibilities, divalent silicon-containing groups and divalent germanium-containing groups are preferred. Divalent silicon-containing groups are more preferred and alkylsilylene, alkylarylsilylene, and arylsilylene are even more preferred.

[0098]

The following are specific examples of transition metal compounds with general formula (III-4):

rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(α-naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(β-naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(1-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(2-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(9-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(p-fluorophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(pentafluorophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(p-chlorophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(m-chlorophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,

rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(o-chlorophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(o,p-dichlorophenyl)phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(p-bromophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(p-tolyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(m-tolyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(o-tolyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(o,o'-dimethylphenyl)-1-indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(p-ethylphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(p-benzylphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(p-biphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(m-biphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(p-trimethylsilylenephenoxy)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(m-trimethylsilylenephenoxy)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-phenyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-diethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-di(i-propyl)silylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-di(n-butyl)silylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dicyclohexylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-methylphenylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-diphenylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-di(p-tolyl)silylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-di(p-chlorophenyl)silylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-methylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-ethylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylgermylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylstannylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dibromide,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}dimethylzirconium,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}methylzirconium chloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium chloride  $\text{SO}_2\text{Me}$ ,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium chloride  $\text{OSO}_2\text{Me}$ ,

[0099]

rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,

rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-( $\beta$ -naphthyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(2-methyl-1-naphthyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(5-acenaphthyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(9-anthryl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(9-phenanthryl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(o-methylphenyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(m-methylphenyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(p-methylphenyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(2,3-dimethylphenyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(2,4-dimethylphenyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(2,5-dimethylphenyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(2,4,6-trimethylphenyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(o-chlorophenyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(m-chlorophenyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(p-chlorophenyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(2,3-dichlorophenyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(2,6-dichlorophenyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(3,5-dichlorophenyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(2-bromophenyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(3-bromophenyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(4-bromophenyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(4-biphenylyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(4-trimethylsilylphenyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-propyl-4-phenylindenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-propyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-propyl-4-( $\beta$ -naphthyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-propyl-4-(2-methyl-1-naphthyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-propyl-4-(5-acenaphthyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-propyl-4-(9-anthryl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-propyl-4-(9-phenanthryl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-propyl-4-phenylindenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-propyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-propyl-4-( $\beta$ -naphthyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-propyl-4-(8-methyl-9-naphthyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-propyl-4-(5-acenaphthyl)indenyl})zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-propyl-4-(9-anthryl)indenyl})zirconium dichloride,

rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-propyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-s-butyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-s-butyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-s-butyl-4-( $\beta$ -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-s-butyl-4-(2-methyl-1-naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-s-butyl-4-(5-acenaphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-s-butyl-4-(9-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-s-butyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-pentyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-pentyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-butyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-butyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-butyl-4-( $\beta$ -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-butyl-4-(2-methyl-1-naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-butyl-4-(5-acenaphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-butyl-4-(9-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-butyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-butyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-butyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-butyl-4-( $\beta$ -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-butyl-4-(2-methyl-1-naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-butyl-4-(5-acenaphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-butyl-4-(9-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-butyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-neopentyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-neopentyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-hexyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-hexyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-methylphenylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-methylphenylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-methylphenylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(9-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-methylphenylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-diphenylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-diphenylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-diphenylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(9-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-diphenylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)}zirconium dichloride,

rac-diphenylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(4-biphenylyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-methylenebis{1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-methylenebis{1-(2-ethyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-ethylenebis{1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-ethylenebis{1-(2-ethyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylgermylbis{1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylgermylbis{1-(2-ethyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride, and  
rac-dimethylgermylbis{1-(2-n-propyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride.

[0100]

Other examples are the compounds generated by replacing the zirconium in the preceding compounds with titanium or hafnium. The racemic form of the transition metal compound (III-4) is preferably used as the catalyst component in this invention when olefin having 3 or more carbons is to be polymerized.

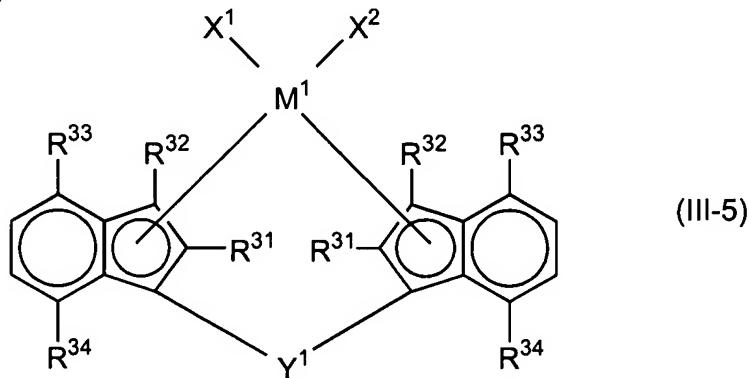
[0101]

The transition metal compound (III-4) can be synthesized according to Journal of Organometallic Chem., 288 (1985) pp. 63-67 and the examples and description of EP 0,320,762 A.

[0102]

The transition metal compound with general formula (III-5) will now be described.

[0103]



[0104]

M¹ in the preceding formula is a transition metal atom from Group 4 of the Periodic Table and

specifically is titanium, zirconium, or hafnium with zirconium being preferred.  $R^{31}$  and  $R^{32}$  are each independently selected from C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> hydrocarbyl, C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> halogenated hydrocarbyl, silicon-containing groups, oxygen-containing groups, sulfur-containing groups, nitrogen-containing groups, phosphorus-containing groups, the hydrogen atom, and halogen atoms.  $R^{31}$  and  $R^{32}$  can be specifically exemplified by the same atoms and groups as provided above for  $R^{15}$  to  $R^{18}$ .

[0105]

Among the preceding possibilities,  $R^{31}$  is preferably C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> hydrocarbyl and particularly preferably is C<sub>1</sub> to C<sub>3</sub> hydrocarbyl, i.e., methyl, ethyl, or propyl.

[0106]

$R^{32}$  is preferably the hydrogen atom or C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> hydrocarbyl and particularly preferably is the hydrogen atom or C<sub>1</sub> to C<sub>3</sub> hydrocarbyl, i.e., methyl, ethyl, or propyl.

[0107]

$R^{33}$  and  $R^{34}$  are each independently selected from C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> alkyl and are specifically exemplified by alkyl such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, neopentyl, n-hexyl, cyclohexyl, octyl, nonyl, dodecyl, eicosyl, norbornyl, and adamantyl.

[0108]

Among the preceding possibilities,  $R^{33}$  is preferably secondary or tertiary alkyl.  $X^1$  and  $X^2$  may be the same as each other or may differ from one another and are defined as for  $X^1$  and  $X^2$  in general formula (III-3).

[0109]

$Y^1$  is defined as for  $Y^1$  in general formula (III-3). Specific examples of the transition metal compound (III-5) are as follows:

rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-ethylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-n-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-n-butylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-sec-butylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-t-butylindenyl)}zirconium dichloride,

rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-n-pentylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-n-hexylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-cyclohexylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-methylcyclohexylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-phenylethylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-phenyldichloromethylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-chloromethylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-trimethylsilylmethylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-trimethylsiloxyethylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-diethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-di(i-propyl)silylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-di(n-butyl)silylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-di(cyclohexyl)silylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-methylphenylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-methylphenylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-t-butylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-diphenylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-t-butylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-diphenylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-diphenylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-ethylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-di(p-tolyl)silylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-di(p-chlorophenyl)silylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-i-propyl-7-ethylindenyl)}zirconium dibromide,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-ethylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-n-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-n-butylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-sec-butylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-t-butylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-n-pentylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-n-hexylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-cyclohexylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-methylcyclohexylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-trimethylsilylmethylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-trimethylsiloxyethylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-phenylethylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-phenyldichloromethylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-chloromethylindenyl)}zirconium dichloride,

rac-diethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-di(i-propyl)silylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-di(n-butyl)silylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-di(cyclohexyl)silylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-methylphenylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-methylphenylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-t-butylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-diphenylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-t-butylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-diphenylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-diphenylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-ethylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-di(p-tolyl)silylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-di(p-chlorophenyl)silylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-i-propyl-7-methylindenyl)}dimethylzirconium,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-i-propyl-7-methylindenyl)}methylzirconium chloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-i-propyl-7-methylindenyl)}zirconium  
bis(methanesulfonate),  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-i-propyl-7-methylindenyl)}zirconium bis(p-  
phenylsulfinate),  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-3-methyl-4-i-propyl-7-methylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4,6-di-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-i-propyl-7-methylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-phenyl-4-i-propyl-7-methylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methylindenyl)}zirconium dichloride,  
rac-ethylenebis{1-(2,4,7-trimethylindenyl)}zirconium dichloride, and  
rac-isopropylidenebis{1-(2,4,7-trimethylindenyl)}zirconium dichloride.

[0110]

Other examples include compounds generated by replacing the zirconium in the preceding compounds with titanium or hafnium. Among the various possibilities, compounds having a branched alkyl, e.g., i-propyl, sec-butyl, or tert-butyl, at position 4 are particularly preferred.

[0111]

The racemic form of the transition metal compound (III-5) is preferably used as the catalyst component in this invention when olefin having 3 or more carbons is to be polymerized.

[0112]

These transition metal compounds (III-5) can be synthesized by known methods from indene

derivatives, for example, by the method described in Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Number Hei 4-268307 (268,307/1992).

[0113]

Compounds with the following general formula (III-6) can also be used as the transition metal compound (A)



wherein  $M^2$  is a transition metal atom from Group 4 of the Periodic Table.

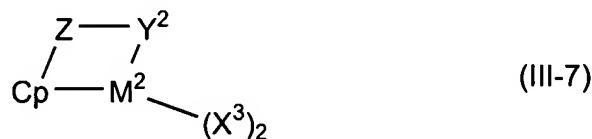
[0114]

Here,  $L^2$  is the derivative of a delocalized  $\pi$ -bonding group and imparts a constrained geometric shape to the  $M^2$  metal active site. The groups  $X^3$  may be the same as each other or may differ from one another and represent the hydrogen atom, a halogen atom, or a hydrocarbyl, silyl, or germyl group containing no more than 20 carbon atoms, silicon atoms, or germanium atoms.

[0115]

Compounds with the following general formula (III-7) are preferred among compounds with general formula (III-6).

[0116]



[0117]

$M^2$  in this formula is a transition metal atom from Group 4 of the Periodic Table and specifically is zirconium, titanium, or hafnium with zirconium being preferred.  $Cp$  is  $\pi$ -bonded to  $M^2$  and represents a substituted cyclopentadienyl group bearing a substituent  $Z$  or a derivative of such a substituted cyclopentadienyl group.

[0118]

$Z$  is a ligand containing the oxygen atom, sulfur atom, boron atom, or an atom from Group 14

of the Periodic Table and can be exemplified by  $-\text{Si}(\text{R}^{41})_2-$ ,  $-\text{C}(\text{R}^{41})_2-$ ,  $-\text{Si}(\text{R}^{41})_2\text{Si}(\text{R}^{41})_2-$ ,  $-\text{C}(\text{R}^{41})_2\text{C}(\text{R}^{41})_2-$ ,  $-\text{C}(\text{R}^{41})_2\text{C}(\text{R}^{41})_2\text{C}(\text{R}^{41})_2-$ ,  $-\text{C}(\text{R}^{41})=\text{C}(\text{R}^{41})-$ ,  $-\text{C}(\text{R}^{41})_2\text{Si}(\text{R}^{41})_2-$ , and  $-\text{Ge}(\text{R}^{41})_2-$ .

[0119]

$\text{Y}^2$  represents a ligand containing the nitrogen atom, phosphorus atom, oxygen atom, or sulfur atom and can be exemplified by  $-\text{N}(\text{R}^{42})-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ , and  $-\text{P}(\text{R}^{42})-$ . A condensed ring can also be formed by Z and  $\text{Y}^2$ .

[0120]

$\text{R}^{41}$  is the hydrogen atom or a group that contains up to 20 non-hydrogen atoms and is selected from alkyl, aryl, silyl, halogenated alkyl, halogenated aryl, and their combinations.

$\text{R}^{42}$  is C<sub>1</sub> to C<sub>10</sub> alkyl, C<sub>6</sub> to C<sub>10</sub> aryl, or C<sub>7</sub> to C<sub>10</sub> aralkyl or together with one or more of the  $\text{R}^{41}$  substituents can form a condensed ring system having up to 30 non-hydrogen atoms.

[0121]

$\text{X}^3$  has the same definition as for general formula (III-6), supra. Specific examples of the transition metal compound (III-7) are as follows:

(tert-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,2-ethanediylzirconium dichloride,  
(tert-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,2-ethanediyltitanium dichloride,  
(methylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,2-ethanediylzirconium dichloride,  
(methylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,2-ethanediyltitanium dichloride,  
(ethylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylenetitanium dichloride,  
(tert-butylamido)dimethyl(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)silanetitanium dichloride,  
(tert-butylamido)dimethyl(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)silanezirconium dichloride,  
(benzylamido)dimethyl(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)silanetitanium dichloride, and  
(phenylphosphido)dimethyl(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)silanedibenzylzirconium.

[0122]

$\text{M}^3$  in general formula (IV) is a transition metal atom from Groups 3-12 of the Periodic Table and preferably is a transition metal atom from Groups 4-10 of the Periodic Table and more preferably is titanium, zirconium, hafnium, nickel, palladium, chromium, iron, or cobalt.  $\text{L}^3$  represents anionic or neutral ligands — other than Cpd skeleton ligand — coordinated to the transition metal atom  $\text{M}^3$ . The ligand  $\text{L}^3$  is bonded in a form with a neutral or anionic charge state to the transition metal atom  $\text{M}^3$  through, for example, an atom such as B, C, N, O, P, S,

or halogen. The ligands  $L^3$  may be the same as or different from each other. Among the neutral ligands, ligands bonded through B can be exemplified by alkylborane and arylborane; ligands bonded through C can be exemplified by the residues of conjugated diene compounds; ligands bonded through N can be exemplified by amino, amido, sulfonamide, imido, and imino; ligands bonded through O can be exemplified by alkoxy, carbonyl, ester, and amido; ligands bonded through P can be exemplified by phosphine and phosphite; and ligands bonded through S can be exemplified by thiophenol, sulfide, thioketone, and thioketo ester. Among the anionic ligands, ligands bonded through B can be exemplified by alkylborate, arylborate, and borabenzene; ligands bonded through C can be exemplified by  $\pi$ -aryl; ligands bonded through N can be exemplified by amido, amidine, imidazole, amide, and imide; ligands bonded through O can be exemplified by phenoxide, alkoxide, carboxyl, oxime, and ketoalkoxy; ligands bonded through P can be exemplified by phosphate; and ligands bonded through S can be exemplified by thiophenoxide, thiocarboxyl groups, and dithiocarbamate groups. Compounds with general formula (IV) can be exemplified as below. This transition metal compound can be a single compound or a mixture of two or more compounds.

(B) The ionic compound or

(B') The Group 13 compound

The ionic compound (B) can be an ionic compound with the general formula (I-a) given above while the Group 13 compound (B') can be a Group 13 compound with the general formula (II-a) given above, wherein the ionic compounds are preferred.

[0123]

A single ionic compound as described above can be used, or a combination of two or more ionic compounds as described above can be used. A single Group 13 compound can be used, or a combination of two or more Group 13 compounds can be used. Combinations of an ionic compound or compounds with a Group 13 compound or compounds can also be used.

[0124]

The olefin polymerization catalyst according to the present invention is formed from the above-described transition metal compound (A) and the above-described ionic compound (B) or Group 13 compound (B'), but may also contain the organometal compound (C) described below on an optional basis.

[0125]

(C) The organometal compound

Organometal compounds from Groups 1 and 2 and 12 and 13 as specifically defined below can be used as the organometal compound (C) employed in the present invention on an optional basis.

[0126]

Organoaluminum compounds with the general formula



in which  $R^a$  and  $R^b$  are independently selected from C<sub>1</sub> to C<sub>15</sub> and preferably C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> hydrocarbyl; X is a halogen atom; and  $0 < m \leq 3$ ,  $0 \leq n < 3$ ,  $0 \leq p < 3$ ,  $0 \leq q < 3$ , and  $m + n + p + q = 3$ .

[0127]

The complex alkylates of aluminum and a Group 1 metal with the general formula



in which M<sup>3</sup> is Li, Na, or K and R<sup>a</sup> is C<sub>1</sub> to C<sub>15</sub> and preferably C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> hydrocarbyl.

[0128]

The dialkylates of a Group 2 or Group 12 metal with the general formula

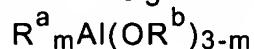


in which R<sup>a</sup> and R<sup>b</sup> are independently selected from C<sub>1</sub> to C<sub>15</sub> and preferably C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> hydrocarbyl and M<sup>4</sup> is Mg, Zn, or Cd.

[0129]

The organoaluminum compounds encompassed by (C-1) can be exemplified by the following compounds:

- ① organoaluminum compounds with the general formula



in which  $R^a$  and  $R^b$  are independently selected from C<sub>1</sub> to C<sub>15</sub> and preferably C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> hydrocarbyl and  $m$  is preferably a number satisfying 1.5 ≤  $m$  ≤ 3;

- ② organoaluminum compounds with the general formula



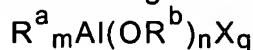
in which  $R^a$  is C<sub>1</sub> to C<sub>15</sub> and preferably C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> hydrocarbyl, X is a halogen atom, and  $m$  preferably satisfies 0 <  $m$  < 3;

- ③ organoaluminum compounds with the general formula



in which  $R^a$  is C<sub>1</sub> to C<sub>15</sub> and preferably C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> hydrocarbyl and  $m$  preferably satisfies 2 ≤  $m$  < 3; and

- ④ organoaluminum compounds with the general formula



in which  $R^a$  and  $R^b$  are independently selected from C<sub>1</sub> to C<sub>15</sub> and preferably C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> hydrocarbyl, X is a halogen atom, and 0 <  $m$  ≤ 3, 0 ≤  $n$  < 3, 0 ≤  $q$  < 3, and  $m + n + q = 3$ .

[0130]

The aluminum compounds encompassed by (C-1) can be more specifically exemplified by tri-n-alkylaluminums such as triethylaluminum and tri-n-butylaluminum;

tri-branched chain-alkylaluminums such as triisopropylaluminum, triisobutylaluminum, tri-sec-butylaluminum, tri-tert-butylaluminum, tri-2-methylbutylaluminum, tri-3-methylbutylaluminum, tri-2-methylpentylaluminum, tri-3-methylpentylaluminum, tri-4-methylpentylaluminum, tri-2-methylhexylaluminum, tri-3-methylhexylaluminum, and tri-2-ethylhexylaluminum;

tricycloalkylaluminums such as tricyclohexylaluminum;

triarylaluminums such as triphenylaluminum and tritolylaluminum;

dialkylaluminum hydrides such as diisobutylaluminum hydride;

trialkenylaluminums such as triisoprenylaluminum;

alkylaluminum alkoxides such as isobutylaluminum methoxide, isobutylaluminum ethoxide, and isobutylaluminum isopropoxide;

dialkylaluminum alkoxides such as diethylaluminum ethoxide and dibutylaluminum butoxide;

alkylaluminum sesquialkoxides such as ethylaluminum sesquiethoxide and butylaluminum sesquibutoxide;

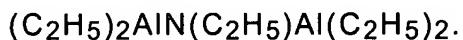
partially alkoxylated alkylaluminums with the average compositional formula  $R^a_{2.5}Al(OR^b)_{0.5}$ ;

dialkylaluminum halides such as diethylaluminum chloride, dibutylaluminum chloride, and

diethylaluminum bromide;  
alkylaluminum sesquihalides such as ethylaluminum sesquichloride, butylaluminum sesquichloride, and ethylaluminum sesquibromide;  
partially halogenated alkylaluminums such as alkylaluminum dihalides such as ethylaluminum dichloride, propylaluminum dichloride, and butylaluminum dibromide;  
dialkylaluminum hydrides such as diethylaluminum hydride and dibutylaluminum hydride;  
other partial hydrogenated alkylaluminums such as alkylaluminum dihydrides such as ethylaluminum dihydride and propylaluminum dihydride; and  
partially alkoxylated and halogenated alkylaluminums such as ethylaluminum ethoxychloride, butylaluminum butoxychloride, and ethylaluminum ethoxybromide.

[0131]

Also usable are compounds that resemble (C-1), for example, organoaluminum compounds as afforded by bonding two or more aluminum compounds to each other through the nitrogen atom. Compounds of this type can be specifically exemplified by



[0132]

Compounds encompassed by (C-2) can be exemplified by  $LiAl(C_2H_5)_4$  and  $LiAl(C_7H_{15})_4$ .

[0133]

In addition to the preceding, isoprenylaluminums with the following general formula can also be used as the organometal compound (C)



wherein  $x$ ,  $y$ , and  $z$  are positive numbers and  $z \geq 2x$ .

[0134]

In addition to the preceding, the following can also be used as the organometal compound (C): methylolithium, ethyllithium, propyllithium, butyllithium, methylmagnesium bromide, methylmagnesium chloride, ethylmagnesium bromide, ethylmagnesium chloride, propylmagnesium bromide, propylmagnesium chloride, butylmagnesium bromide, butylmagnesium chloride, dimethylmagnesium, diethylmagnesium, dibutylmagnesium, and butylethylmagnesium.

[0135]

Compounds that will form the above-described organoaluminum compounds in the polymerization system can also be used, for example, the combination of aluminum halide and alkylolithium and the combination of aluminum halide and alkylmagnesium.

[0136]

The organometal compound (C) used by the present invention is preferably a metal compound containing branched-chain alkyl. Ethyl-, isopropyl-, and isobutyl-containing metal compounds and particularly triisobutylmetal compounds thereamong are preferred. Aluminum is preferred as the metal, wherein triethylaluminum and triisobutylaluminum are most preferred.

[0137]

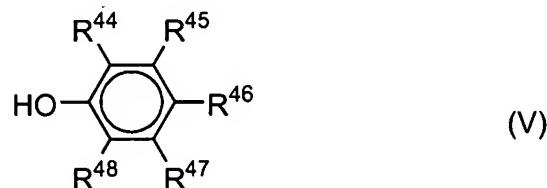
A single organometal compound as described above can be used or a mixture of two or more of these compounds can be used. In addition, the olefin polymerization catalyst according to the present invention can optionally contain a phenol derivative (D) as defined below.

[0138]

**(D) The phenol derivative**

The phenol derivative (D) used by this invention on an optional basis is a compound with the following general formula (V).

[0139]



[0140]

R<sup>44</sup>-R<sup>48</sup> in the preceding formula are independently selected from alkyl, aryl, alkoxy, aryloxy, triarylsilyl, the hydrogen atom, and halogen atoms, and are specifically exemplified by C<sub>1-20</sub> alkyl such as methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, cyclohexyl, octyl, nonyl, dodecyl, eicosyl, norbornyl, and adamantyl; C<sub>6-20</sub> aryl such as phenyl, tolyl, dimethylphenyl, trimethylphenyl, ethylphenyl, propylphenyl, biphenyl, α- and β-naphthyl, methylnaphthyl, anthryl, phenanthryl, benzylphenyl, pyrenyl, acenaphthyl, phenalenyl, aceanthrylenyl, tetrahydronaphthyl, indanyl,

and biphenyl; C<sub>1-20</sub> alkoxy such as methoxy, ethoxy, propoxy, and butoxy; C<sub>6-20</sub> aryloxy such as phenoxy, methylphenoxy, dimethylphenoxy, and naphthoxy; triarylsilyl such as triphenylsilyl; and the same halogen atoms as provided above.

[0141]

Phenol derivatives with general formula (V) can be specifically exemplified by the following compounds:

monoalkyl-substituted phenols such as 2-tert-butylphenol;  
dialkyl-substituted phenols such as 2,6-dimethylphenol, 2,4-di-tert-butylphenol, 2,6-di-tert-butylphenol, 3,5-di-tert-butylphenol, 2-tert-butyl-4-methylphenol, 2-tert-butyl-4,6-dimethylphenol [sic], and 2,6-diisopropylphenol;  
trialkyl-substituted phenols such as 2,6-dimethyl-4-tert-butylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2-(1-methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2-methyl-4,6-dinonylphenol, and 2,6-diisopropyl-4-methylphenol;  
monoaryl-substituted phenols such as 2-phenylphenol, 3-phenylphenol, and 4-phenylphenol;  
diaryl-substituted phenols such as 2,6-diphenylphenol;  
dialkyl/monoaryl-substituted phenols such as 2,6-dimethyl-4-phenylphenol;  
monoalkyl/diaryl-substituted phenols such as 2,6-diphenyl-4-methylphenol;  
monoalkyl/monoalkoxy-substituted phenols such as 2-tert-butyl-4-methoxyphenol;  
dialkyl/monoalkoxy-substituted phenols such as 2,6-di-tert-butyl-4-methoxyphenol;  
monoaryl/monoalkoxy-substituted phenols such as 2-phenyl-4-methoxyphenol;  
di(triarylsilyl)-substituted phenols such as 2,6-di(triphenylsilyl)phenol; and  
alkyl/di(triarylsilyl)-substituted phenols such as 2,6-di(triphenylsilyl)-4-methylphenol.

[0142]

Among the preceding, phenol derivatives are preferred in which at least one of R<sup>44</sup>, R<sup>46</sup>, and R<sup>48</sup> is replaced by C<sub>1-12</sub> hydrocarbyl. A single phenol derivative or a mixture of two or more phenol derivatives can be used.

[0143]

The olefin polymerization catalyst according to the present invention can also be used in the form of the solid catalyst afforded by supporting all or part of the

- (A) transition metal compound,
- (B) ionic compound or (B') Group 13 compound,

(C) organometal compound, and  
(D) phenol derivative  
on a carrier as described below.

[0144]

(E) The carriers

Granular or microparticulate solid organic or inorganic compounds with a size of 10 to 300 µm and preferably 20 to 200 µm are used for the carrier (E). Porous oxides are preferred for the inorganic carriers and may be specifically exemplified by SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZnO, BaO, and ThO<sub>2</sub> and by mixtures of the preceding such as SiO<sub>2</sub>-MgO, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-MgO. Preferred among the preceding are carriers whose main component is at least 1 component selected from the group consisting of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[0145]

The aforementioned inorganic oxide may also contain small amounts of a carbonate, sulfate, nitrate, or oxide component such as Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, and Li<sub>2</sub>O.

[0146]

While the properties of such a carrier (E) will vary as a function of its constituents and method of production, carriers preferred for use in the present invention desirably have a specific surface area of 50 to 1,000 m<sup>2</sup>/g and preferably 100 to 700 m<sup>2</sup>/g and desirably have a pore volume of 0.3 to 2.5 cm<sup>3</sup>/g. As necessary, the subject carrier can be used after calcining at 100 to 1,000°C and preferably 150 to 700°C.

[0147]

Granular and microparticulate solid organic compounds with a particle size of 10 to 300 µm can also be used for the carrier (E). These organic compounds can be exemplified by polymers and copolymers synthesized mainly from C<sub>2</sub> to C<sub>14</sub> α -olefin, e.g., ethylene, propylene, 1-butene, and 4-methylpent-1-ene, and by polymers and copolymers synthesized mainly from vinylcyclohexane or styrene.

[0148]

**The olefin polymerization catalyst**

The olefin polymerization catalyst according to the present invention is formed from the above-described transition metal compound (A) and ionic compound (B) or (Group 13 compound (B')) and optionally the organometal compound (C) and/or phenol derivative (D).

[0149]

Procedures for charging and producing the inventive olefin polymerization catalyst are described in the following for the example of the use of an ionic compound (B), but charging and production can be carried out with the Group 13 compound (B') using the same procedures as for the ionic compound (B).

[0150]

The individual components described above may each be charged separately to the reactor, but may also be charged to the reactor after any two or more components selected therefrom have been brought into contact with each other in advance outside the reactor. In a preferred embodiment in this latter case, a precontact catalyst is first prepared by preliminarily contacting the transition metal compound (A) with the ionic compound (B) outside the reactor and this precontact catalyst, the organometal compound (C), and the phenol derivative (D) are then charged to the polymerization reactor.

[0151]

The charging sequence is not critical when the individual components as described above are each charged separately to the polymerization reactor. However, charging is preferably carried out in the following sequence: organometal compound (C), phenol derivative (D), transition metal compound (A), and ionic compound (B). While the charging sequence is again not critical when a precontact catalyst as referenced above is produced, charging in this case is preferably carried out in the following sequence: organometal compound (C), phenol derivative (D), and precontact catalyst.

[0152]

A Group 1-3 or Group 11-13 organometal compound, e.g., an alkyl lithium compound, alkylmagnesium compound, or alkylaluminum compound, can be used for production of the precontact catalyst.

[0153]

The alkylolithium compound can be exemplified by methylolithium, ethyllolithium, propyllithium, and butyllithium, while the alkylmagnesium compound can be exemplified by methylmagnesium chloride, methylmagnesium bromide, ethylmagnesium chloride, ethylmagnesium bromide, propylmagnesium chloride, propylmagnesium bromide, butylmagnesium chloride, and butylmagnesium bromide.

[0154]

The alkylaluminum compound can be exemplified by trimethylaluminum, triethylaluminum, triisopropylaluminum, triisobutylaluminum, trioctylaluminum, tri(2-ethylhexyl)aluminum, and tridecylaluminum.

[0155]

The olefin polymerization catalyst according to the present invention can be a solid catalyst comprising all or part of the above-described individual components supported on the above-described carrier (E), or can be the prepolymerized catalyst afforded by the preliminary polymerization of olefin on such a solid catalyst (component).

[0156]

The solid catalyst (component) can be produced, for example, by intermixing the carrier (E) and the transition metal compound (A) and/or ionic compound (B) and optionally the organometal compound (C) and/or phenol derivative (D) in an inert solvent. The prepolymerized catalyst can be produced, for example, by the introduction of olefin into inert hydrocarbon solvent in the presence of the above-described transition metal compound (A), ionic compound (B), and carrier (E) and optionally the organometal compound (C) and/or (D) phenol derivative. When the organometal compound (C) and/or phenol derivative (D) is/are not used during preparation of the solid catalyst (component) or prepolymerized catalyst, the organometal compound (C) and/or phenol derivative (D) can then be added to the polymerization reactor along with the solid catalyst (component) or prepolymerized catalyst.

[0157]

The process for preparing the inventive olefin polymerization catalyst is illustrated in Figure 1. Olefin polymerizable by the inventive olefin polymerization catalyst can be exemplified by C<sub>2</sub>-20 α-olefin such as ethylene, propylene, 1-butene, 1-pentene, 3-methyl-1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, 1-tetradecene, 1-hexadecene, 1-octadecene, and 1-eicosene, and by C<sub>3</sub>-20 cycloolefins such as cyclopentene,

cycloheptene, norbornene, 5-methyl-2-norbornene, tetracyclododecene, and 2-methyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalene. Other examples are styrene and vinylcyclohexane. Various polyenes can also be copolymerized with the olefin, for example, chain and cyclic dienes such as butadiene, isoprene, 1,4-hexadiene, dicyclopentadiene, 5-ethylidene-2-norbornene, and 7-methyl-1,6-octadiene; chain and cyclic trienes such as 6,10-dimethyl-1,5,6-undecatriene and 5,9-dimethyl-1,4,8-decatriene; and chain and cyclic tetraenes such as 6,10,14-trimethyl-1,5,9,13-pentadecatetraene and 5,9,13-trimethyl-1,4,8,12-tetradecatetraene.

[0158]

The olefin polymerization method

Olefin polymerization can be executed according to the present invention by a gas-phase polymerization method or by a liquid-phase polymerization method such as solution polymerization or suspension polymerization. The polymerization solvent can be an inert hydrocarbon or the olefin itself.

[0159]

The inert hydrocarbon solvent can be specifically exemplified by aliphatic hydrocarbons such as butane, isobutane, pentane, hexane, octane, decane, dodecane, hexadecane, and octadecane; alicyclic hydrocarbons such as cyclopentane, methylcyclopentane, cyclohexane, and cyclooctane; aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, and xylene; and petroleum fractions such as gasoline, kerosene, and gas oil. Preferred among these inert hydrocarbon solvents are aliphatic hydrocarbons, alicyclic hydrocarbons, and petroleum fractions.

[0160]

The transition metal compound (A) is used in polymerization in an amount that provides, expressed in terms of the concentration within the polymerization system of the transition metal atom in the transition metal compound (A), from  $10^{-8}$  to  $10^{-3}$  gram-atom and preferably from  $10^{-7}$  to  $10^{-4}$  gram-atom per 1 liter of polymerization volume. The ionic compound (B) is used in an amount that provides a molar ratio [(B)/(A)] between the ionic compound (B) and transition metal compound (A) of from 0.01 to 10 and preferably from 0.5 to 5.

[0161]

The organometal compound (C) employed on an optional basis is used in an amount that provides a value generally from 5 to 50,000 and preferably from 10 to 20,000 for the

M/(transition metal) atomic ratio between the Group 13 atom (M) in the organometal compound (C) and the transition metal in the transition metal compound (A). The phenol derivative (D) employed on an optional basis is used at 0.1 to 2.9 moles, preferably 0.4 to 2.5 moles, and particularly preferably 0.7 to 2 moles per 1 mole ionic compound (B).

[0162]

The Group 13 compound (B') is used in the same quantities as the ionic compound (B). The polymerization temperature will generally be -50 to 200°C and preferably is 0 to 180°C. The polymerization pressure will generally be from atmospheric pressure to 100 kg/cm<sup>2</sup> and is preferably from atmospheric pressure to 50 kg/cm<sup>2</sup>.

[0163]

The polymerization can be run by batch, semicontinuous, or continuous methods. The polymerization can also be divided into 2 or more stages with different reaction conditions.

[0164]

#### Advantageous Effects of the Invention

Olefin polymerization catalyst components according to the present invention exhibit olefin polymerization activity when combined with, for example, a metallocene compound.

[0165]

Olefin polymerization catalyst according to the present invention exhibits a high olefin polymerization activity. The inventive olefin polymerization method also exhibits a high polymerization activity.

[0166]

#### Examples

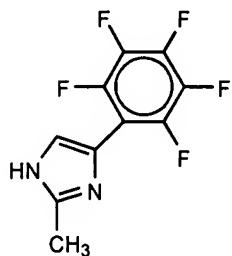
This invention is more specifically described hereinbelow through illustrative examples, but is not limited to these examples.

[0167]

### Synthesis Example

#### Synthesis of 4-methyl-3-pentafluorophenylimidazole

[0168]



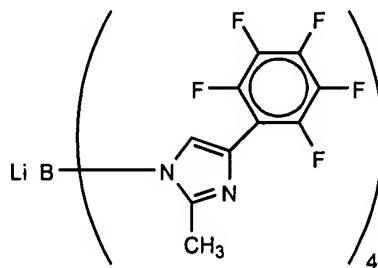
[0169]

2-methylimidazole (12.18 mmol), 1.70 mL pentafluoroiodobenzene (12.18 mmol), and 10 mL anhydrous acetonitrile were introduced into a 100 mL three-neck reactor that had been thoroughly purged with nitrogen and were irradiated for 72 hours while stirring. The solvent was distilled off and the residue was taken up in diethyl ether. The resulting solution was washed with aqueous sodium bicarbonate and saturated aqueous sodium chloride and then dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was distilled off to give 1.00 g (yield = 33%) of a light orange solid. The structure was identified by FD-MS.

[0170]

#### Synthesis of lithium tetrakis(4-methyl-3-pentafluorophenylimidazole)boron

[0171]



[0172]

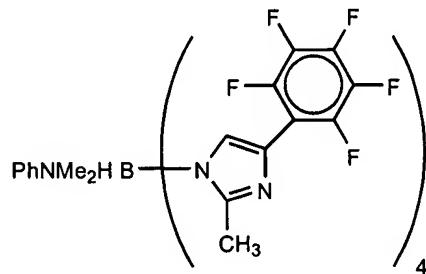
1.00 g (4.03 mmol) of the 4-methyl-3-pentafluorophenylimidazole synthesized as above and 0.021 g (0.96 mmol) lithium tetrahydroborate were introduced into a 100-mL three-neck reactor

(fitted with a stirring bar, condenser, addition funnel, and thermometer) that had been thoroughly purged with nitrogen. The reactor was heated to 180°C while stirring. After 24 hours, the solid was filtered off on a glass filter and the material on the filter was washed 5 times with 50 mL anhydrous toluene. This gave 0.8 g (yield = 83%) of a white solid.

[0173]

Synthesis of N,N-dimethylanilinium tetrakis(4-methyl-3-pentafluorophenylimidazole)boron

[0174]



[0175]

0.02 g (0.165 mmol) N,N-dimethylaniline and 10 mL water were introduced into a 50-mL roundbottom flask and were stirred at room temperature. 3.3 mL (0.33 mmol) 0.1 N aqueous hydrochloric acid was added and N,N-dimethylaniline hydrochloride was prepared by stirring for 30 minutes at room temperature. 0.15 g (0.149 mmol) lithium tetrakis(4-methyl-3-pentafluorophenylimidazole)boron and 10 mL water were also introduced into a separate 50-mL roundbottom flask and were stirred for 30 minutes at room temperature. To this was added the previously prepared N,N-dimethylaniline hydrochloride followed by stirring for 1 day at room temperature. The resulting white slurry was filtered on a glass filter and was washed with 50 mL water. The obtained solid was dried under reduced pressure to give 0.09 g (yield = 54%) of a solid.

[0176]

**Example 1**

400 mL toluene was charged to a 500-mL glass autoclave that had been thoroughly purged with nitrogen, ethylene was passed through at 100 L/hour, and the system was maintained at 75°C for 10 minutes. Polymerization was initiated by the addition of 0.800 mmol triisobutylaluminum, then 0.0008 mmol ethylenebis(indenyl)zirconium dichloride, and finally

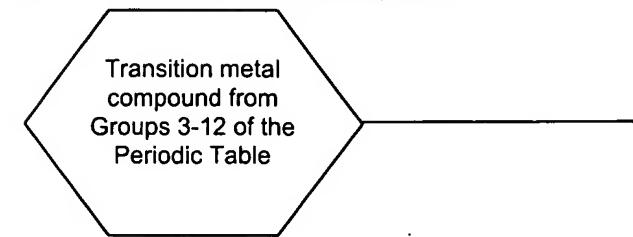
0.0016 mmol N,N-dimethylanilinium tetrakis(4-methyl-3-pentafluorophenylimidazole)boron. Polymerization was run for 6 minutes at 75°C at ambient pressure while continuously feeding ethylene gas at 100 L/hour. Polymerization was then stopped by the addition of a small amount of methanol. The polymer was precipitated by the addition of the polymer solution to a large excess of methanol and was dried under reduced pressure for 12 hours at 80°C. 2.0 g polymer was obtained.

#### **Brief Description of the Drawings**

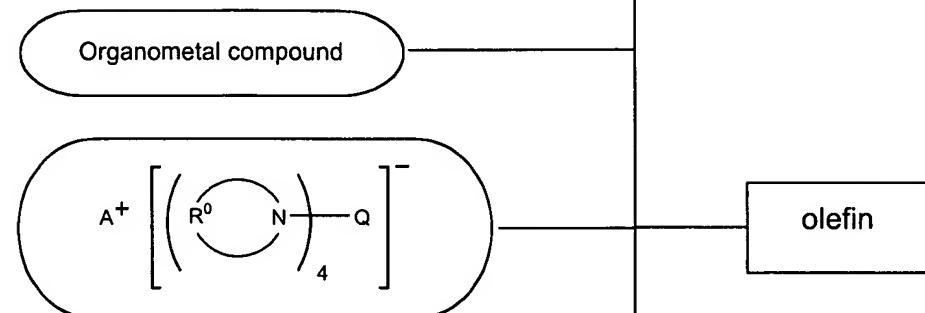
Figure 1 contains a descriptive drawing that illustrates the process for preparing olefin polymerization catalyst according to the present invention.

Figure 1.

(A) Transition metal component



(B) Organometal component

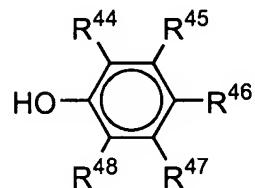


$A^+$  : carbonium cation, etc.

$Q_0$  : Group 13 atom

$R^0$  : divalent organic group

(C) Third component



$R^{44}-R^{48}$ : alkyl, hydrogen

Carrier